ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AOUT 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Le **Conseil national des recherches scientifiques de Rome** signale que le prix **Christophe Colomb**, de 5 000 000 de lires, sera décerné en 1960 à des travaux relatifs aux Communications spatiales et invite l'Académie à présenter, avant le 31 août, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

M. **Joseph Pérez** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage de Jules Haag et Raymond Chaleat intitulé : *Problèmes de théorie générale des oscillations et de chronométrie*, dont il a écrit la *Préface*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques pour l'an* 1961. Ouvrage publié par le Bureau des longitudes spécialement à l'usage des marins.

2° *Sociétés françaises productrices d'engrais complexes. Les méthodes d'analyse des engrais dans les pays du marché commun. Étude comparative du dosage du* P_2O_5.

3° Claude Bernard. *Leçons de pathologie expérimentale* (1871). Traduction en langue russe, par D. E. Joukov avec une introduction et des annotations de L. N. Karlik.

4° Académie des sciences de Bielorussie. Institut de Biologie. *Introducirovannye derev'ia i koustarniki v Bielorusskoï SSR* (*Acclimatation d'arbres et d'arbustes en Bielorussie*). Tome II.

5° Id. Institut de la construction et de l'architecture. E. F. Vinokourov. *Rastchety osnovaniï i fundamantov* (*Calcul de bases et de fondations*).

6° Id. Institut d'énergétique. M. G. Mourachko, P. D. Gatillo, P. A. Velikevitch, E. A. Voïtekhovskaja. *Vodnoenergetitcheskiï kadastr Bielorusskoï SSR* (*Cadastre hydroénergétique de Biélorussie*). Tome I et *Cartes*.

7° Académie des sciences de Lituanie. Institut de géologie et de géographie. *Monografitcheskaja Serija* I. B. I. Styro. *Voprosy iadernoï meteorologii* (*Questions of nuclear meteorology*).

8° Astronomitcheskiï Soviet AN SSSR. *O sostojanii chirotnyk issledovanii v nastojachtchee vremja i ikh rasvitii v boudouchtchem. Sbornik stateï* (*On the present state and the future of latitude investigations. Collection of papers*).

9° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Kinetika i kataliz*. Tome I, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE. — *Rotation des œufs dans les oviductes et orientation de l'embryon dans l'œuf d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de MM. **Albert Raynaud** et **Paul Ancel** (1).

Dans deux Communications antérieures (2), (3) nous avons apporté des données sur la position de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf et à l'oviducte, chez l'Orvet. En vue de l'étude des facteurs responsables de cette orientation, nous avons effectué cette année, de nouvelles observations, que nous résumons ici. Elles ont trait aux points suivants.

1. *Rotation des œufs dans les oviductes.* — L'étude des œufs dans les oviductes, aux premiers stades de leur développement, nous a conduit à observer le phénomène suivant : un orvet gravide a subi une laparotomie, sous anesthésie à l'éther, le 3 juin; cette femelle avait de nombreux œufs, au stade du disque germinatif, dans ses oviductes; grâce à la présence de ce disque, il apparut immédiatement que les œufs tournaient dans les oviductes : le disque, bien visible à travers la paroi utérine, apparaissait d'un côté de l'oviducte, s'élevait, passait sous la ligne médio-ventrale (bande musculaire longitudinale) de l'oviducte, puis descendait et disparaissait sous l'autre bord de l'oviducte. La rotation était parfaitement régulière et continue, la durée d'un tour étant d'environ 5 mn. Pour l'observateur regardant les oviductes du côté ventral, l'œuf tournait de la gauche vers la droite. Et (bien que les oviductes soient, dans leur formation et leur structure générale, symétriques par rapport au plan sagittal médian de la mère), les œufs tournaient dans le même sens dans les deux oviductes. Ce sens de rotation est indiqué par la flèche, sur la figure A.

Cinq œufs de cette femelle ont été placés en culture *in vitro*, selon la technique de l'un de nous (4); aucun d'eux ne s'est développé; les œufs restants ont été fixés et colorés *in toto*, au carmin au borax de Grenacher : les disques germinatifs, de forme ovale pour la plupart, et dont le grand axe était orienté parallèlement au grand axe de l'œuf, présentaient une surface unie, sans orifices, et sans trace de segmentation. L'examen histologique de l'un d'eux, permet de confirmer l'absence de segmentation (il s'agit vraisemblablement d'œufs non fécondés).

Cette observation directe de la rotation des œufs dans les oviductes a été complétée par l'examen d'une autre femelle laparotomisée, sous anesthésie à l'éther, le 20 juin : ici les œufs étaient encore au stade du disque germinatif, mais ce dernier était segmenté; les œufs tournaient dans les

oviductes dans le même sens que précédemment, mais très lentement; la durée d'un tour atteignant environ 1 h; il s'agissait manifestement ici, de la fin de la phase de rotation des œufs dans les oviductes.

2. *Forme et orientation du disque germinatif.* — L'examen des œufs de trois femelles, sacrifiées au mois de juin dernier, nous a permis de confirmer l'observation faite précédemment ([3]) : les disques germinatifs ont pour la plupart (80 % des cas, environ) une forme ovalaire et ont leur grand axe orienté parallèlement au grand axe de l'œuf.

3. *Orientation de l'embryon par rapport aux axes de l'œuf et par rapport à l'oviducte.* — L'étude des œufs de 10 orvets gravides capturés à Sannois en juin et juillet 1960 a donné les résultats suivants : Sur 100 œufs examinés, il y en avait 80 chez lesquels l'embryon était disposé dans un plan (presque

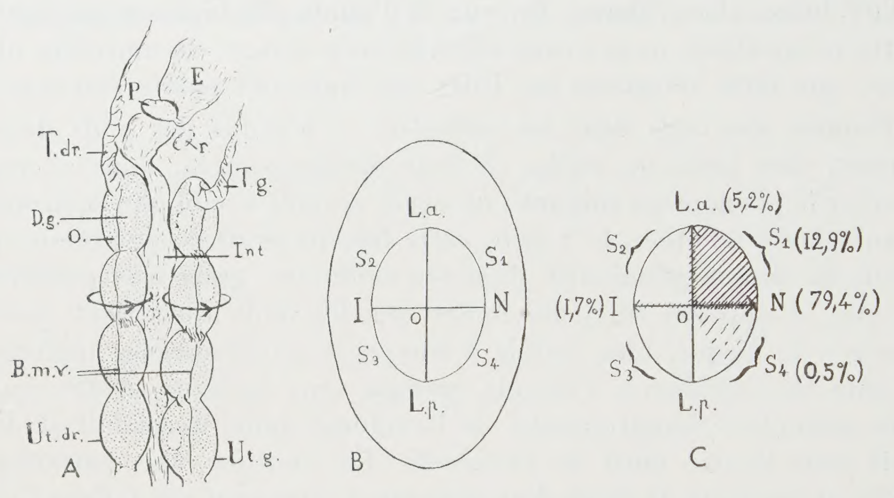


Fig. A. — Vue ventrale de la partie craniale des oviductes d'un Orvet en gestation; les œufs (O.) de forme ellipsoïdale, sont disposés les uns à la suite des autres dans l'utérus; le disque germinatif (D. g.) est bien visible à travers la paroi utérine sous forme d'une aire ovale blanchâtre qui tranche sur le fond jaune de l'œuf. Les œufs tournent dans chaque utérus dans le sens indiqué par la flèche. (B. m. v., bande musculaire longitudinale ventrale de l'oviducte; E, estomac; Int., intestin; P., pancréas; r., rate; T. dr. et T. g., tuba droite et gauche; Ut. dr. et Ut. g., utérus droit et gauche.)

Fig. B et C. — Représentation schématique des diverses positions que peut occuper l'embryon sur la face dorsale de l'œuf d'Orvet (le pôle cranial de l'œuf est situé vers le haut du dessin); en B, définition des divers secteurs de l'aire embryonnaire; en C, indication de la fréquence des diverses orientations rencontrées (les aires dans lesquelles peut être situé l'embryon sont hachurées).

toujours médian), perpendiculaire au grand axe de l'œuf et avait sa tête dirigée du côté droit de la mère (embryons en position normale, disposés suivant le vecteur ON de la figure C); dans cinq œufs, l'axe de l'embryon était parallèle au grand axe de l'œuf, la tête étant dirigée du côté cranial (orientation longitudinale antérieure); dans 14 œufs, l'axe embryonnaire était orienté obliquement par rapport au grand axe de l'œuf, la tête de l'embryon étant dirigée du côté droit de la mère (embryons placés dans

le secteur S_1, *fig.* C), (orientation oblique antérieure); dans un œuf enfin, l'embryon présentait une orientation oblique postérieure, la tête étant toujours dirigée du côté droit de la mère. Il est à noter que tous ces œufs avaient, au moment de l'examen, leur grand axe qui coïncidait avec l'axe longitudinal de l'oviducte. Si l'on totalise ces résultats avec ceux des deux données précédentes, on obtient alors la répartition résumée dans le tableau ci-dessous.

	Orientation de l'embryon.					
	Perpendiculaire au grand axe de l'œuf.		Suivant le grand axe de l'œuf	Obliquement par rapport au grand axe de l'œuf		
Nombre d'œufs examinés.	Position normale.	Position inversée.	(tête du côté cranial).	tête du côté cranial et à droite.	tête du côté caudal et à droite.	Autres orientations.
170.......	135	3	9	22	1	0

La représentation sur l'œuf (*fig.* B et C) de cette répartition des diverses orientations observées, attire l'attention sur les faits suivants :

a. A l'exception d'un nombre restreint d'embryons disposés suivant O. I. (1,7 %) et des embryons orientés suivant O. L. a. (5,2 %) tous les autres embryons ont leur tête orientée dans les secteurs S_1 et S_4 (la tête n'a jamais été trouvée dans les secteurs S_2 et S_3. Le sens de rotation de l'œuf dans l'oviducte étant celui du vecteur ON, on peut dire que la presque totalité des embryons ont leur tête dirigée dans le sens de la rotation de l'œuf.

b. Neuf embryons ont leur axe disposé parallèlement au grand axe de l'œuf, leur tête étant dirigée du côté cranial. La position de ces embryons n'est pas quelconque dans les oviductes : trois d'entre eux proviennent d'œufs en situation craniale dans l'oviducte (œuf le plus haut placé dans l'oviducte), cinq d'entre eux appartiennent à des œufs qui étaient situés le plus caudalement dans l'oviducte (dernier œuf de l'oviducte). La plupart (mais non la totalité) des embryons à orientation oblique, proviennent aussi du premier ou du dernier œuf de l'oviducte. Cette orientation longitudinale est donc, dans la majorité des cas, liée à la position particulière de l'œuf (positions extrêmes) dans l'oviducte.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) Avec l'assistance technique de Mlle J. Defoort, du C. N. R. S.

(2) P. Ancel et A. Raynaud, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1086 et *erratum*, 248, p. 2671.

(3) P. Ancel et A. Raynauld, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 39.

(4) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1715 et 1813.

(*Institut Pasteur, Laboratoire de Sannois, Seine-et-Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la presque convergence des suites.*

Note (*) de M. **Pierre Billard**, présentée par M. Paul Montel.

1. *Définitions.* — Lorsqu'on considère une série numérique divergente,

$$(\mathrm{S}) \sim \sum_{n=1}^{\infty} a_n$$

à termes non négatifs, tendant vers zéro avec $1/n$, une famille d'entiers naturels sera dite rare (S) si elle est finie ou sinon, si elle forme une suite n_1, n_2, ..., n_k, ... telle que

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_{n_k} < \infty.$$

Une suite d'entiers naturels sera dite pleine (S) si et seulement si son complémentaire est rare (S).

L'union de deux suites rares (S) est rare (S), ainsi l'intersection de deux suites pleines (S) est pleine (S) et contient une infinité d'éléments.

Si l'on considère une suite réelle s_1, s_2, ..., s_n, ... on dit que cette suite est presque convergente (S) vers s si et seulement si l'on peut trouver une suite pleine (S) telle que, lorsque n tend vers l'infini en restant dans cette suite pleine, s_n converge au sens ordinaire vers s.

Le fait que deux suites pleines (S) se rencontrent suivant une suite pleine (S) montre que la suite s_n ne peut être presque convergente (S) que vers un seul nombre s.

2. Si f_n est une suite de fonctions réelles définies sur le segment $[a, b]$ de l'axe réel, convenons de dire que :

a. La suite f_n est presque convergente (S) presque partout si l'on peut trouver une suite pleine (S) telle que lorsque n varie dans cette suite, $f_n(x)$ converge au sens ordinaire en presque tout point x de $[a, b]$.

b. La suite f_n est presque partout convergente (S) si, en presque tout point (x) de $[a, b]$, on observe une presque convergence (S) de $f_n(x)$.

Le cas *a* entraîne visiblement *b*, mais la réciproque est inexacte.

Si f_n est la fonction caractéristique d'un intervalle de longueur $1/n$ sur le cercle trigonométrique, lorsque ces intervalles sont convenablement placés, la suite f_n diverge presque partout, et alors, on voit que la suite f_n est presque partout convergente $(\mathrm{S}) \sim \sum_{n=1}^{\infty} 1/n$ mais n'est pas presque convergente (S) presque partout.

Désignons par (S') toute série du type précédent dont la suite a_n des termes décroît. On a les résultats suivants :

THÉORÈME 1. — *Si la suite de fonctions réelles mesurables f_n, $n = 1, 2, \ldots$ définies sur le segment $[0, 1]$ converge en mesure vers la fonction mesurable f, il existe une série (S') fixe telle que la suite f_n soit presque partout presque convergente (S') vers f.*

THÉORÈME 2. — *Si l'on suppose qu'on a une série (S) et une suite f_n de fonctions réelles mesurables définies sur le segment $[0, 1]$ qui soit presque partout convergente (S) vers une fonction f sur laquelle on ne fait aucune hypothèse, alors f est mesurable et, à condition de négliger une suite d'indices rare (S) convenable, f_n converge en mesure vers f.*

3. Voici quelques applications.

THÉORÈME 3. — *Il est possible de former une suite réelle α_n, décroissante, tendant vers zéro avec $1/n$ et une série (S') telles que presque toutes les séries*

$$\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \alpha_n \qquad (\varepsilon_n = \pm 1)$$

soient presque convergentes (S') vers l'infini, dans le sens que $s_n = \sum_{p=1}^{n} \varepsilon_p \alpha_p$ est presque convergente (S') vers $+\infty$.

THÉORÈME 4. — *Si la série trigonométrique lacunaire*

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\alpha_{n_k} \cos n_k x + \beta_{n_k} \sin n_k x) \qquad \left(\frac{n_{k+1}}{n_k} > \lambda > 1 \right)$$

vérifie la condition

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\alpha_{n_k}^2 + \beta_{n_k}^2) = \infty$$

alors, quelle que soit la série (S) fixée, la série trigonométrique est presque partout non presque convergente (S).

Résultat analogue pour les séries de Rademacher.

THÉORÈME 5. — *Si l'on considère les séries trigonométriques*

$$\frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n (\alpha_n \cos nx + \beta_n \sin nx) \qquad (\varepsilon_n = \pm 1)$$

avec la condition $\sum_{n=1}^{\infty} (\alpha_n^2 + \beta_n^2) = \infty$, alors, quelle que soit la série (S) fixée, ces séries trigonométriques sont presque toutes, presque partout, non presque convergentes (S).

(*) Séance du 4 juillet 1960.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les espaces de Banach à base absolue, canoniquement équivalents à un dual d'espace de Banach.* Note (*) de M. **Yvan Singer**, présentée par M. Paul Montel.

On dit ([1]) qu'un espace de Banach E est *canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach*, s'il existe un sous-espace G du dual E^* de E, tel que l'application « canonique » φ de E dans le dual G^* de G, définie, pour chaque $x \in E$, par

$$[\varphi(x)](g) = g(x) \qquad \text{pour tout } g \in G,$$

soit une équivalence ([2]) de E sur G^* entier. C'est une généralisation de la notion d'espace réflexif [*voir* aussi ([3])].

Dans ([4]) R. C. James a caractérisé les espaces de Banach réflexifs à base absolue. Dans la présente Note nous nous proposons, plus généralement, de donner des caractérisations des espaces de Banach à base absolue, canoniquement équivalents à un dual d'espace de Banach, et d'en déduire quelques conséquences. Les démonstrations sont rapides et reposent sur des combinaisons de certains résultats de ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) et ([8]).

Théorème. — *Soient* E *un espace de Banach à base absolue* $\{x_i\}$, *et* $G = [f_n]$ *le sous-espace de* E^* *engendré par les* f_n, *où* $f_i(x_j) = \delta_{ij}$. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(*a*) E *est canoniquement équivalent au dual* G^* *de* G.

(*b*) E *est canoniquement équivalent à un dual d'espace de Banach.*

(*c*) E *est équivalent à un dual d'espace de Banach.*

(*d*) E *est isomorphe à un dual d'espace de Banach.*

(*e*) $\sup_{1 \leq n < +\infty} \left\| \sum_{i=1}^{n} a_i x_i \right\| < +\infty$ *entraîne que la série* $\sum_{i=1} a_i x_i$ *est convergente.*

(*f*) E *ne contient aucun sous-espace isomorphe à* c_0.

(*g*) E *est faiblement complet.*

Démonstration. — Les implications $(a) \Rightarrow (b) \Rightarrow (c) \Rightarrow (d)$ sont évidentes.

Supposons qu'on ait (*d*) : soit E isomorphe au dual B^* d'un espace de Banach B. Comme B^* est séparable, il s'ensuit, en vertu de ([5]) et du fait que l'espace *m* est non séparable, que B^* ne contient aucun sous-espace isomorphe à c_0, d'où il résulte qu'on a (*f*).

L'implication $(f) \Rightarrow (e)$ est valable en vertu de ([4]), lemme 1.

Supposons qu'on ait (*e*). En vertu de ([6]), il existe alors une équivalence $\chi = \psi u v$ de E sur G^* entier, où ψ est le plongement canonique de E dans E^{**}, *u* est l'équivalence canonique $\psi(E) \simeq E^{**}/G^{\perp}$ induite par la décomposition en somme directe $E^{**} = \psi(E) \dotplus G^{\perp}$ (où $G^{\perp} = \{\Phi \in E^{**} \mid \Phi(g) = 0$ pour tout $g \in G\}$, et où v est l'équivalence canonique $E^{**}/G^{\perp} \simeq G^*$. En explicitant ces dernières équivalences, on voit que χ coïncide avec l'application canonique φ de E dans G^*. On a donc (*a*).

Enfin, l'équivalence $(f) \Leftrightarrow (g)$ est démontrée dans (4) [*voir* aussi (7)].

Corollaire. — *L'espace* $L^1 = L^1([0, 1], \mu)$, *où* μ *est la mesure de Lebesgue, ne possède aucune base absolue.*

En effet, L^1 vérifie (g) et ne vérifie pas (c) (8); d'ailleurs, L^1 ne vérifie pas (d) (9). D'autre part, rappelons que le système de Haar est une base pour chaque $L^p (p \geq 1)$, et une base absolue pour chaque $L^p (p > 1)$.

Remarques. — 1° R. C. James a demandé (4) si, pour un espace E à base absolue, (d) entraîne (e), ou non; il a démontré, à ce propos, un résultat partiel [*voir* (4), théorème 3*b*]. Le théorème ci-dessus nous montre que *la réponse est toujours affirmative.*

2° S. Karlin a demandé (6) si l'hypothèse que $B^\star$ possède une base entraîne, ou non, que B possède une base. On peut tirer du théorème ci-dessus le résultat partiel suivant : *Si* $E = B^\star$ *est un espace à base absolue* $\{x_i\}$, E *est canoniquement équivalent au dual d'un espace de Banach à base absolue.* En effet, $\{f_n\}$ est une base *absolue de* $G = [f_n]$ (10).

3° J. Dixmier a demandé (11) si, pour un espace de Banach E, (d) entraîne (c), ou non. La réponse est négative pour E égal à un isomorphe convenable de l'espace *m* (12); toutefois, *pour un espace* E *à base absolue, elle est affirmative,* en vertu du théorème ci-dessus. On peut se demander si elle reste affirmative pour tout espace E *séparable.*

4° Nous examinerons le cas où l'on remplace l'hypothèse « E est un espace à base absolue » par « E est un sous-espace d'un espace à base absolue ».

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. F. Ruston, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 576-580.

(2) Nous utilisons les termes « équivalence » et « isomorphie » au sens de Banach, *Théorie des opérations linéaires*, Varsovie, 1932. Par « sous-espace » nous entendons « sous-espace vectoriel fortement fermé ».

(3) I. Singer, *Bull. Math. Soc. Sc. Math. Phys. R. P. R.*, 2 (50), 1958, p. 449-462.

(4) R. C. James, *Ann. Math.*, 52, 1950, p. 518-527.

(5) C. Bessaga et A. Pelczyński, *Studia Math.*, 17, 1958, p. 151-164, th. 4. Pour d'autres conditions équivalentes à (f) (en termes des propriétés des séries faiblement sommables), *voir* le théorème 5.

(6) S. Karlin, *Duke Math. J.*, 15, 1948, p. 971-985; *voir* le théorème 10 et la remarque faite après le théorème 11, ainsi que les démonstrations des théorèmes 10 et 9.

(7) C. Bessaga et A. Pelczyński, *Studia Math.*, 17, 1958, p. 165-174.

(8) M. Krein et D. Milmann, *Studia Math.*, 9, 1940, p. 133-138.

(9) J. Dieudonné, *Arch. der Math.*, 10, 1959, p. 151-152.

(10) L. A. Gourevitch, *Troudy Sem. Founk. Anal.*, 6, 1958, p. 42-43.

(11) J. Dixmier, *Duke Math. J.*, 15, 1948, p. 1057-1071.

(12) V. L. Klee Jr, *Rev. de Ciencias*, 52, 1950, p. 15-23.

ALGÈBRE. — *Sur une caractérisation abstraite des algèbres de Boole.* I. Note de M. **Michaïl Benado**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Caractérisation dans les termes de ma théorie générale des structures géométriques (= divisionnaires) des ensembles partiellement ordonnés.

1. Définitions. — 1.1. Je suppose ci-après la connaissance des résultats contenus dans ma précédente Note [1]. Par *configuration* et par *ensemble partiellement ordonné* [2] (chap. I, § 1), j'entends une seule et même chose. Dans tout ce qui suit $\mathfrak{T}$ désigne une configuration quelconque par rapport à l'ordre partiel $\geqq$ ou $\leqq$.

1.2. Soient Υ une relation de *divisibilité* et Σ une relation de multiplicabilité définies dans $\mathfrak{T}$ [1], 2.1, et *non nécessairement* duales l'une de l'autre au sens de [1], 2.4. Je dirai que $\mathfrak{T}$ *est munie d'une structure géométrique* par rapport au couple (Υ, Σ) [pour abréger : d'une (Υ, Σ)-structure géométrique], lorsqu'il existe un quadruple d'éléments $a, b, d, m \in \mathfrak{T}$ (non nécessairement distincts deux à deux) tels que $d\Upsilon \{a, b\}$ et $m\Sigma \{a, b\}$.

Cette définition de la notion de structure géométrique [= divisionnaire dans [1]] est un peu plus large que celle que j'ai donnée dans [1], 2.5, axiome SD 1. Dans ce qui suit, je suppose toujours que $\mathfrak{T}$ est munie d'une structure géométrique [par rapport à quelque couple (Υ, Σ)].

1.3. Je dirai qu'une (Υ, Σ)-structure géométrique de $\mathfrak{T}$ est :

A. *Analytique*, lorsque pour tous les $a, b, d, m, x \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{a, b\}$, $m\Sigma \{a, b\}$ et $d \geqq x \geqq m$, il existe des éléments a_1, $a' \in \mathfrak{T}$ tels que $d \geqq a_1 \Upsilon \{a, x\}$ et $m \leqq a' \Sigma \{a, x\}$. *L'unicité de l'élément* a_1 (a') *n'y est pas requise. Cf.* [1], 2.5, axiomes SD 2_1 et SD $2'$.

B. *Fermée*, lorsque pour tous les $a, a_1, a', b, d, m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{a, b\}$, $m\Sigma \{a, b\}$ et $d \geqq a_1 \geqq a \geqq a' \geqq m$, on a les relations $d\Upsilon \{ar, b\}$ et $m\Sigma \{a', b\}$.

C. *A interpolation cartésienne*, lorsque pour tous les $a, a_1, a', b, b_1, b', d, m \in \mathfrak{T}$ tels que $d\Upsilon \{a, b\}$, $m\Sigma \{a, b\}$, $d \geqq a_1 \geqq a \geqq a' \geqq m$, $d \geqq b_1 \geqq b \geqq b' \geqq m$, $a_1 \Upsilon \{a, b'\}$, $a' \Sigma \{a, b_1\}$, $b_1 \Upsilon \{a', b\}$ et $b' \Sigma \{a_1, b\}$, l'ensemble $(a_1/b') \cap (b_1/a')$ n'est pas vide. [Pour $u, v \in \mathfrak{T}$ tels que $u \geqq v$, je désigne par u/v le *quotient* de u par v, cela veut dire, comme à l'ordinaire [2] (chap. I, § 1), l'ensemble de tous les $x \in \mathfrak{T}$ tels que $u \geqq x \geqq v$.] *Cf.* ma Note [3], où l'interpolation cartésienne est définie dans les termes de la structure géométrique hausdorffienne [1], 2.2, Exemple 2.

D. *Relativement complémentée*, lorsque pour tous les $a, u, v \in \mathfrak{T}$ tels que $u \geqq a \geqq v$, il existe un $b \in \mathfrak{T}$ tel que $u\Upsilon \{a, b\}$ et $v\Sigma \{a, b\}$.

E. *Complémentée*, lorsque $\mathfrak{T}$ a un *premier* élément O et un *dernier* élément I (donc $O \leqq a \leqq I$, pour chaque $a \in \mathfrak{T}$, et lorsque pour chaque $a \in \mathfrak{T}$ il existe un $a^\star \in \mathfrak{T}$ tel que $I\Upsilon \{a, a^\star\}$ et $O\Sigma \{a, a^\star\}$.

F. *Naturelle*, lorsque pour tous les a, $b \in \mathfrak{P}$ tels que $a \geq b$, on a $a\Upsilon \{ a, b \}$ et $b\Sigma \{ a, b \}$.

Je fais remarquer ici que la structure géométrique *discrète* (1), 2.5.1 de n'importe quelle configuration est toujours analytique, fermée, relativement complémentée et naturelle; au cas où $\mathfrak{P}$ a un O et un I, elle est aussi complémentée.

1.4. Je dirai qu'une (Υ, Σ)-structure géométrique de $\mathfrak{P}$ est :

A. *Modulaire au sens de M. Alexander Kurosch* ou *$\mathcal{K}$-modulaire*, lorsque pour tous les a, b, b', d, $m \in \mathfrak{P}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $d\Upsilon \{ a, b' \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b' \}$ et $b \geq b'$, on a l'égalité $b = b'$.

B. *Modulaire au sens de M. Öystein Ore* ou *$\mathcal{O}$-modulaire*, lorsque pour tous les a, a_1, b, b', d, $m \in \mathfrak{P}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $a_1 \in d/a$ et $b' \in b/m$, la relation $a_1 \Upsilon \{ a, b' \}$ équivaut à la relation $b'\Sigma \{ a_1, b \}$.

C. *Modulaire au sens de M. Morgan Ward* ou *$\mathcal{W}$-modulaire*, lorsque pour tous les a, b, d, $m \in \mathfrak{P}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b \}$, on a les isomorphismes au sens de l'ordre partiel (2) (chap. I, § 3) que voici : $d/a \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} b/m$ et $d/b \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} a/m$.

1.5. Je dirai qu'une (Υ, Σ)-structure géométrique de $\mathfrak{P}$ est :

A. *$\mathcal{G}$-distributive*, lorsque pour tous les a, b, b', d, $m \in \mathfrak{P}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $d\Upsilon \{ a, b' \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b' \}$, on a l'égalité $b = b'$.

B. *$\mathcal{G}'$-distributive*, lorsque pour tous les a, b, b', d, d', m, $m' \in \mathfrak{P}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$, $d'\Upsilon \{ a, b' \}$, $m\Sigma \{ a, b \}$, $m'\Sigma \{ a, b' \}$, d [illegible] d' et m [illegible] m', on a aussi l'inégalité $b \geq b'$.

C. *Cartésienne*, lorsque pour tous les a, b, d, $m \in \mathfrak{P}$ tels que $d\Upsilon \{ a, b \}$ et $m\Sigma \{ a, b \}$, on a les isomorphismes au sens de l'ordre partiel que voici : $(d/a) \times (d/b) \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} d/m \overset{\leftrightarrow}{\leftrightarrow} (a/m) \times (b/m)$, où x désigne, comme à l'ordinaire, le produit cartésien. *Cf.* aussi (3), la notion d'ensemble partiellement ordonné cartésien.

(1) M. BENADO, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2265.

(2) G. BIRKHOFF, *Lattice Theory*, revised edition, New-York, 1948.

(3) M. BENADO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 863. (Le renvoi bibliographique de cette Note est à rapporter à ma première Note sur le même sujet, *ibid.*, p. 2553.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une généralisation de l'espérance mathématique conditionnelle qui se présente dans la théorie statistique de la turbulence.* Note (*) de M. **Gian-Carlo Rota**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans l'étude du passage des équations de Navier-Stokes aux équations de Reynolds pour les vitesses $u_j(x_1, x_2, x_3, t)$ d'un fluide visqueux ([1]) et ses moyennes $\bar{u}_j$, on fait usage de l'identité

$$(*)\ R(fg) = Rf\,Rg + R\{(f - Rf)(g - Rg)\}$$

qui constitue l'*axiome stochastique des moyennes.* Ici R est un opérateur linéaire dans une algèbre de fonctions dont f et g sont des éléments. Pour les vitesses u_j on a $\bar{u}_j = R\,u_j$. On a démontré ([2]) que cette identité est suffisante pour que le passage des équations de Navier-Stokes aux équations de Reynolds soit rigoureux. L'opérateur linéaire R est appelé un *endomorphisme de Reynolds.*

Dans cette Note *nous donnons toutes les formes analytiques possibles des endomorphismes de Reynolds*, en supposant que les vitesses u_j dans les équations de Navier-Stokes soient des *fonctions aléatoires*, c'est-à-dire qu'elles dépendent mesurablement d'une variable s qui parcourt un espace de probabilité $(S, \Sigma, \mu) : u_j = u_j(x_1, x_2, x_3, t, s)$. Comme les moyennes de Reynolds doivent commuter avec les dérivations relatives aux variables x et t, nous sommes amené à considérer le cas où de tels opérateurs de Reynolds opèrent exclusivement sur la variable s. Par suite, nous sommes amené à *étudier les endomorphismes des Reynolds dans l'espace des variables aléatoires.*

Supposons donc que dans l'identité (*) f et g soient des fonctions mesurables (= variables aléatoires) essentiellement bornées définies dans (S, Σ, μ) et prenant des valeurs réelles arbitraires, et que R est un opérateur linéaire dans l'espace vectoriel formé par ces fonctions.

Dans l'étude des moyennes de Reynolds on a fait des hypothèses supplémentaires à l'identité (*), de nature physique : telles sont la positivité ($Rf \geq 0$ si $f \geq 0$), l'identité $\int_S Rf = \int_S f$ (conservation de l'espérance mathématique) et $R\,e = e$, où e est la fonction identiquement égale à 1. On peut démontrer que ces propriétés ont pour conséquence que l'opérateur R peut être étendu à toutes les variables aléatoires à carré intégrable et à valeurs complexes, et que R soit un opérateur *normal* dans cet espace.

Par suite, *nous supposons* maintenant seulement *que l'opérateur de Reynolds* R *est un opérateur linéaire borné* (*partout défini*) *de l'espace*

$L_2(S, \Sigma, \mu)$ *dans lui-même, qui satisfait à l'axiome stochastique des moyennes pour* f *et* g *bornées, et qui est un opérateur normal dans cet espace de Hilbert.*

On peut alors démontrer qu'*il n'y a que deux types de tels endomorphismes de Reynolds*, et que *tout endomorphisme de Reynolds satisfaisant à ces conditions est composé* — dans le sens que nous allons définir — *de ces deux types seuls.*

Premier type. — Si $R^2 = R$, alors (*) et la normalité de R donnent l'identité plus simple $R(f\,R\,g) = R\,f\,R\,g$. Les seuls opérateurs normaux satisfaisant à ces conditions sont les *espérances mathématiques conditionnelles* relatives à des sous-corps arbitraires du corps borélien Σ.

Deuxième type. — Ce type donne une *nouvelle classe d'opérateurs, qui généralisent l'espérance mathématique conditionnelle.* Soit $\varphi_t\ (t > 0)$ un semi-groupe non trivial de transformations de l'ensemble S conservant la mesure, c'est-à-dire $\mu(\varphi_t(E)) = \mu(E)$ pour tout ensemble Borélien E et pour tout $t < 0$. On a la loi de semi-groupe $\varphi_t(\varphi_s(E)) = \varphi_{t+s}(E)$ pour t, $s > 0$. Soit $U^t f(s) = f(\varphi_t(s))$. On sait que les opérateurs linéaires U^t forment un semi-groupe d'opérateurs unitaires dans l'espace de Hilbert. Soit $\log U$ le *générateur infinitésimal* de ce semi-groupe. Alors *l'opérateur linéaire défini par la formule*

$$R = (I - i \log U)^{-1},$$

où I est l'opérateur identité, *est un endomorphisme de Reynolds.*

On a le théorème de décomposition suivant :

Théorème. — *Soit* R *un endomorphisme de Reynolds qui est un opérateur linéaire normal dans l'espace de Hilbert* $L_2(S, \Sigma, \mu)$ *des variables aléatoires à carré sommable. Alors il y a une décomposition unique de l'ensemble* S *dans trois sous-ensembles disjoints* $S_0 + S_1 + S_2 = S$ *telle que chacun des trois sous-espaces* $L_2(S_i)$, $(i = 0, 1, 2)$ *soit un sous-espace invariant de* R *et que :*

(*a*) *La restriction de* R *à* $L_2(S_0)$ *est l'opérateur zéro*;

(*b*) *La restriction de* R *à* $L_2(S_1)$ *est un opérateur de Reynolds du premier type, c'est-à-dire une espérance mathématique conditionnelle*;

(*c*) *La restriction* R_2 *de* R *à* $L_2(S_2)$ *est un opérateur de la forme* $R_2 = R_1 R_0$, *où* R_1 *est du deuxième type de* R_0 *est du premier type.*

Dans la démonstration, on définit S_0 comme le complément de la réunion des supports des éléments de l'image $R(L_2(S, \Sigma, \mu))$. On définit S_1 comme le plus grand sous-ensemble de $S - S_0$ tel que la restriction de R à l'intersection de $L_2(S_1)$ avec l'image de R soit l'opérateur identité. Soit enfin $S_2 = S - S_0 - S_1$. On définit R_0 comme la projection orthogonale de l'espace sur l'adhérence de l'intersection de $L_2(S_2)$ avec l'image de R. On définit R_1 comme la restriction de R à l'adhérence de l'intersection de $L_2(S_2)$ avec l'image de R.

Les opérateurs de Reynolds du deuxième type constituent une généralisation de l'espérance mathématique conditionnelle, dont la signification probabiliste reste à étudier. Son apparition naturelle dans l'étude des solutions aléatoires des équations de Navier-Stokes indique que cette généralisation n'est pas sans intérêt.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) Ce problème a été posé et étudié à plusieurs reprises par J. Kampé de Fériet, depuis 1934 : *Voir* ses Mémoires dans *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles*, 63, 1949, p. 156 et *Congrès international des Mathématiciens*, Amsterdam, 3, 1954, p. 237, où l'on trouvera les références bibliographiques.

(2) *Voir* M.-L. Dubreil-Jacotin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2887.

(3) Pour les notations et les définitions des termes, *voir* Dunford-Schwartz, *Linear Operators*, I, Interscience, New York, 1959.

(4) *Voir* G.-C. Rota, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2791 et 2831.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les structures presque tangentes.* Note (*) de

MM. **R. S. Clark** et **M. R. Bruckheimer**, transmise par M. Joseph Pérès.

Définition d'une structure presque tangente; tenseur associé à cette structure. Relations entre les composantes du tenseur correspondant de Nijenhuis. Caractérisation d'une connexion de structure et résultats pour l'invariant de Chern et le tenseur de Nijenhuis. Structures orthogonales subordonnées et métriques spéciales.

1. Soit M une variété différentiable de dimension $2n$. Une G-structure sur M telle que le groupe G est l'ensemble de toutes les matrices de la forme

$$\begin{vmatrix} A & 0 \\ B & A \end{vmatrix} \qquad [A \in GL(n, R)]$$

sera appelée *une structure presque tangente*. Si M est la variété des vecteurs tangents à une variété M', elle admet une structure presque tangente intégrable.

Notons par H (M, G) l'espace des repères adaptés à cette G-structure. Sur une variété presque tangente nous pouvons définir un tenseur différentiable **J** du type (1, 1) par ses composantes

$$J = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ I_n & 0 \end{vmatrix}$$

relativement à un repère adapté quelconque de la structure. Ce tenseur **J** est un opérateur linéaire de rang n sur l'espace tangent au point m de M tel que $\mathbf{J}^2 = 0$.

Inversement, l'existence d'un tel tenseur **J** sur une variété M quelconque suffit pour déterminer sur M une structure presque tangente. Soit K (m) la matrice de ses composantes pour un repère différentiable $(\theta : U)$ dans un voisinage U d'un point m de M. Au point m, l'équation $K x = 0$, $x \in R^{2n}$, a un ensemble linéairement indépendant de solutions $x_1, \ldots, x_n$. Si $e_1, \ldots, e_{2n}$ est la base naturelle pour R^{2n}, nous pouvons trouver une base nouvelle $x_1, \ldots, x_n, e_1, \ldots, e_n$ (en permutant entre eux les e_i en cas de nécessité). De plus, $e_1, \ldots, e_n, K e_1, \ldots, K e_n$ sont linéairement indépendants au point m. Par conséquent, ils sont linéairement indépendants dans un voisinage V de m et la matrice X, avec ces vecteurs en colonnes, est régulière et dépend différentiablement de V. **J** a les composantes J relativement au repère mobile $(\theta X : V)$. Nous avons démontré le

Théorème 1. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une variété différentiable* M *de dimension* $2n$ *admette une structure presque tangente est qu'elle admet un tenseur différentiable* **J** *du type* (1, 1) *de rang* n *et tel que* $\mathbf{J}^2 = 0$.

2. Étant donné un tenseur différentiable du type (1, 1) sur M, Nijenhuis ([1]) a défini sur M une 2-forme vectorielle contravariante. Soit M une variété presque tangente et soit K^i_j les composantes du tenseur **J** pour un repère mobile quelconque. Les composantes du tenseur correspondant de Nijenhuis sont

$$N^i_{jk} = \frac{1}{4}\{K^h_k(D_j K^i_h - D_h K^i_j) - K^h_j(D_k K^i_h - D_h K^i_k)\},$$

en notant par D la dérivation covariante par rapport à une connexion linéaire quelconque sans torsion. Pour un repère quelconque

$$K^h_k N^i_{jh} + K^h_j N^i_{kh} = 0, \qquad K^i_h N^h_{jk} + K^h_j N^i_{hk} = 0.$$

Par rapport à un repère adapté à la structure, ces équations impliquent que

$$N^a_{b+n,\,c+n} = N^{a+n}_{b+n,\,c+n} = N^a_{b+n,\,c} = 0, \qquad N^a_{bc} = -N^{a+n}_{b+n,\,c} \qquad (a, b, c = 1, \ldots n).$$

Il résulte que *sur une variété quelconque de dimension deux, le tenseur de Nijenhuis associé à une structure presque tangente est nul.*

3. On appelle connexion de structure une connexion sur H (M, G). Énonçons le

Théorème 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'une connexion linéaire soit une connexion d'une structure presque tangente est que le tenseur associé* **J** *soit à dérivée covariante nulle.*

Si M admet une G-structure quelconque et si $\sum$ est le tenseur de torsion d'une connexion de structure, alors les coefficients $t\sum$ de $\sum$ pour un repère adapté quelconque sont à valeurs dans l'espace $P = R^{2n} \otimes \overset{2}{\wedge} R^{2n}$. Considérant le sous-espace des éléments de la forme

$$(\Lambda^i_{k\alpha}\xi^\alpha_j - \Lambda^i_{j\alpha}\xi^\alpha_k)\, e^{jk}_i,$$

où e^{jk}_i est la base naturelle de P, Λ_α est une base de l'algèbre de Lie de G, et les nombres réels ξ^α_j sont arbitraires. Soit Z un espace complémentaire et β la projection naturelle de P sur Z. Bernard ([2]) a démontré que $\beta\left(t\sum\right) = \mathbf{C}$ est un tenseur sur H à valeurs dans Z qui est indépendant du choix de connexion. Il est l'invariant de Chern ([3]) associé à la G-structure. De plus ([2]) pour qu'une 2-forme vectorielle contravariante quelconque $\sum$ sur M soit le tenseur de torsion d'une connexion de structure, il faut et il suffit que $\beta\left(t\sum\right) = \mathbf{C}$.

Pour une structure presque tangente, nous pouvons démontrer que $\beta(t\,\mathbf{N}) = 0$. De plus, pour que l'invariant de Chern soit nul, il faut et il suffit que le tenseur de Nijenhuis soit nul. Nous en déduisons le

THÉORÈME 3. — *Pour qu'une variété douée d'une structure presque tangente admette une connexion de structure sans torsion, il faut et il suffit que le tenseur de Nijenhuis soit nul.*

Dans le cas d'une structure presque complexe ou presque produit, il existe un espace complémentaire Z invariant par

$$\mathcal{R}(g) - g \otimes \overset{2}{\wedge} g \qquad (g \in \mathrm{G}),$$

et il existe [2] donc une connexion de structure dont le tenseur de torsion est l'invariant de Chern. Pour une structure presque tangente il n'existe pas un tel sous-espace invariant Z.

4. Une structure presque tangente quelconque admet toujours une structure orthogonale subordonnée. Une telle structure définit une métrique riemannienne *spéciale* sur M. Énonçons le

THÉORÈME 4. — *Soit* M *une variété à une structure presque tangente. Pour que la métrique riemannienne* $\mathbf{S}$ *soit spéciale, il faut et il suffit que*

$$\mathbf{HJ} + \mathbf{JH} = \mathbf{I},$$

où $\mathbf{H} = \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{SJ})'$ *et* $\mathbf{I}$ *est la transformation identique des vecteurs tangents de* M.

Puisqu'une structure presque tangente admet toujours une structure orthogonale subordonnée, elle admet des n-distributions complémentaires. Il en résulte qu'aucune sphère n'admet une structure presque tangente.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. NIJENHUIS, *Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch.*, 54, 1951, p. 200-212.

(2) D. BERNARD, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1546.

(3) S. S. CHERN, *Pseudogroupes continus infinis* (*Coll. géom. diff.*, Strasbourg, 1953, p. 119).

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur les courbes et mouvements de Lissajous non linéaires.* Note (*) de M. **Jean Valat**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous étudions les courbes algébriques et non algébriques du mouvement dont les coordonnées paramétriques x et y sont données par des fonctions elliptiques.

1. Nous nous limitons aux systèmes $x'' = X(x, y)$; $y'' = Y(x, y)$ d'une Note précédente [1], où X et Y sont des polynomes en x et y à coefficients constants du troisième degré au plus.

2. Le cas d'un système totalement découplé tout en restant non linéaire, généralise les mouvements de Lissajous. En se ramenant par divers moyens aux fonctions de Weierstrass ou de Jacobi, ou bien par une étude directe dans les plans de phase (x, u), (y, v), il est possible de déterminer les coefficients pour obtenir des mouvements (x, y) bornés, les seuls acceptables physiquement. Comme ceux de Lissajous, ces mouvements se divisent (pratiquement) en deux grandes classes : les mouvements algébriques fermés et les mouvements non algébriques quasi denses dans le domaine borné.

3. Nous étudions le mouvement découplé suivant :

$$x'' + \alpha x + \gamma x^3 = 0,$$
$$y'' + \beta y + \delta y^3 = 0.$$

Les différents mouvements possibles (dans une dimension) ont déjà été indiqués dans une ancienne Note [2] sur la recherche des solutions périodiques des équations non linéaires à coefficients crénelés. La solution de principe (par exemple en x) s'écrit

$$x = \sqrt{2M}\sqrt{\frac{1+m_x}{\alpha}}\,\text{sn}\left\{\sqrt{\frac{\alpha}{1+m_x}}\,t;\ m_x\right\}$$

avec

$$x'^2 + \alpha x^2 + \frac{\gamma}{2}x^4 = 2M, \qquad (1+m_x)^2 + m_x\left(\frac{\alpha^2}{\gamma M}\right) = 0.$$

Il existe quatre cas principaux de mouvement stable :

(a) $\alpha > 0;\quad \gamma > 0;$

(b) $\alpha > 0;\quad \gamma < 0;\quad 0 < 2M < -\dfrac{\alpha^2}{2\gamma};$

(c) $\alpha < 0;\quad \gamma > 0;\quad 2M > 0;$

(d) $\alpha < 0;\quad \gamma > 0;\quad 2M < 0;$

où la solution effective prend les formes sn/dn; sn; sn/dn; dn; d'un certain argument et d'un certain paramètre μ $(0 < \mu < 1)$ qui ne sont plus nécessairement ceux de la solution de principe. Il y a donc 16 combinaisons (x_i, y_j) de mouvements bornés.

4. Nous recherchons les mouvements algébriques. Pour les combinaisons diagonales $i = j$, les fonctions sont de même forme. Les conditions $\mu_{xi} = \mu_{yi}$ (celle-ci nous mène à $m_x = m_y$) et ρ_{ii} = rapport des arguments $= k_1/k_2$ = nombre commensurable, nous fournissent des fonctions x_i, y_i liées algébriquement. Pour les 12 autres combinaisons $(i \neq j)$, les fonctions n'ont plus la même forme et leurs périodes fondamentales semblent devoir être différentes car : $\mathrm{sn}\,(\theta + 4\,k + 2\,ik') = \mathrm{sn}\,\theta$; $\mathrm{dn}\,(\theta + 2\,k + 4\,ik') = \mathrm{dn}\,\theta$; $\mathrm{sn}/\mathrm{dn}\,(\theta + 4\,k + 4\,ik') = \mathrm{dn}\,\theta$, mais leurs carrés possèdent, par contre, les mêmes périodes fondamentales $(2k + 2\,ik')$. Par suite les conditions $\mu_{xi} = \mu_{yj}$ et $\rho_{ij} = k_1/k_2$ nous fournissent encore les courbes algébriques cherchées. La condition $\mu_{xi} = \mu_{yj}$ nous mène toutefois à des conditions moins simples que précédemment $(i = j)$. Suivant les cas nous obtenons $m_x\,m_y = 1$; $m_x + m_y = 1$; $m_x + m_y = m_x\,m_y$; $m_x\,m_y = m_x - 1$; $m_x\,m_y = m_y - 1$. Ces dernières relations peuvent se retrouver plus rapidement et sans expliciter x et y en considérant l'invariant modulaire absolu J de Félix Klein. En effet

$$\mathrm{J} = \frac{(g_2)^3}{(g_2)^3 - 27\,(g_3)^2} - 1 + \frac{(2-m)^2(1-2m)^2(1+m)^2}{27\,m^2(1-m)^2}.$$

Par suite si m est solution de cette équation, $1 - m$; $m/(1 - m)$; $1/m$; $1/(1 - m)$; $(1 - m)/m$ sont aussi solutions. Seuls les cas diagonaux nous donnent immédiatement des conditions simples :

$$\alpha^2\,\delta\mathrm{N} = \beta^2\gamma\mathrm{M}, \qquad k_1\sqrt{|\,\alpha\,|} = k_2\sqrt{|\,\beta\,|}$$

qui généralisent celles de Lissajous. Les cas non diagonaux mènent à des calculs moins simples.

5. Nous étudions maintenant le cas le plus général : $\mu_{xi} \neq \mu_{yj}$; $\rho_{ij} \neq k_1/k_2$. Le point (x, y) de la trajectoire passe, en général, une infinité de fois aussi près qu'on veut de tout point $\mathrm{P}\,(x_1, y_1)$ intérieur au domaine borné permis au mouvement.

En effet, a, b, c, d étant des entiers, (ϖ_x, ϖ'_x), (ϖ_y, ϖ'_y) étant les périodes fondamentales de $x = \mathrm{X}\,\{\,u = \mathrm{U}t;\, \mu_x\,\}$ et $y = \mathrm{Y}\,\{\,v = \mathrm{V}t - t_0;\, \mu_y\,\}$ posons $\mathrm{V} = \rho\mathrm{U} = (\rho_1 + i\rho_2)\,\mathrm{U}$ et donnons-nous des arguments complexes $u = u_1$, $v = v_1$, fixés de sorte que $x_1 = \mathrm{X}\,\{\,u_1;\, \mu_x\,\}$; $y_1 = \mathrm{Y}\,\{\,v_1;\, \mu_y\,\}$. Prenons alors pour argument du mouvement en x : $u = \mathrm{U}t + a\,(\varpi_x) + b\,(i\varpi'_x)$. Par suite nous avons $x = x_1$, quels que soient a et b et la différence $y - y_1$ sera aussi faible que nous le voulons si nous pouvons rendre la différence $\mathrm{D} = \mathrm{D}_1 + i\mathrm{D}_2 = \rho u - t_0 - v_1$ aussi voisine que nous le voulons de $\{\,c\,(\varpi_y) + d\,(i\,\varpi'_y)\,\}$. En posant alors

$$-\,\rho u_1 + t_0 + v_1 = \mathrm{A}\,(\varpi_y) + \mathrm{B}\,(i\varpi'_y).$$

Nous obtenons

$$\mathrm{D}_1 = \left\{\rho_1 a\left(\frac{\varpi_x}{\varpi_y}\right) - \rho_2 b\left(\frac{\varpi'_x}{\varpi_y}\right) - c - \mathrm{A}\right\}\varpi_y,$$

$$\mathrm{D}_2 = \left\{\rho_1 b\left(\frac{\varpi'_x}{\varpi'_y}\right) + \rho_2 a\left(\frac{\varpi_x}{\varpi'_y}\right) - d - \mathrm{B}\right\}\varpi'_y.$$

Or, pour les mouvements bornés auxquels nous nous sommes ramenés, U et V sont réels, et $0 < \mu_x ; \mu_y < 1$. Donc ρ est réel, $\rho_2 = 0$, $\rho = \rho_1$ et, de plus, $B = 0$. La différence D_2 peut donc toujours être annulée par $b = d = 0$ que la quantité $\rho\,(\varpi'_x/\varpi'_y)$ soit commensurable ou non. Nous sommes donc ramenés au problème de Lissajous : trouver deux entiers a et c tels que $D = a\,\{\,\rho\,(\varpi_x/\varpi_y)\,\} - c - A$ puisse être rendue aussi petite qu'on veut.

Physiquement nous aurons donc deux sortes de mouvements :

α. Les mouvements fermés, périodiques et algébriques.

β. Les mouvements non algébriques, non fermés, couvrant d'une manière quasi dense tout le domaine borné.

Exceptionnellement, il peut exister un mouvement non algébrique quasi dense, mais pouvant passer effectivement par un point donné à l'avance dans le domaine borné.

Ces questions sont en relation avec le théorème $M^{0\ldots0}$ de Staeckel et les théories ergodiques [3].

(*) Séance du 18 juillet 1960.

[1] J. Valat, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 198.

[2] J. Valat, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1961.

[3] Mercier, *Principes de Dynamique analytique*, Gauthier-Villars, Paris.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur le problème de la réponse photoélastique d'un matériau viscoélastique en régime dynamique.* Note (*) de M. **Alexis Lagarde**, présentée par M. Robert Mazet.

Nous avons étudié dans une Note précédente (1) la réponse forcée en vibrations longitudinales d'une éprouvette dont l'une des extrémités est encastrée, l'autre soumise à une excitation harmonique $X = f_0 \cos \Omega t$ (contrainte). Avec les notations définies dans la Note précitée, rappelons l'expression du déplacement $u(x, t)$, pour le fondamental, au voisinage de la résonance

$$(1)\quad \begin{cases} u(x, t) = u_m \cos(\Omega t - \psi_1) \quad \text{avec} \quad u_m = A_1 \sin \dfrac{\beta_1}{l} x, \\ A_1 = \dfrac{4 f_0 \beta_1 \sin \beta_1}{l(2\beta_1 + \sin 2\beta_1)} \dfrac{1}{[(\rho\Omega^2 - E' k_1^2)^2 + \mu^2 k_1^4 \Omega^2]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg}\psi_1 = \dfrac{\mu k_1^2 \Omega}{E' k^2 - \rho\Omega^2}. \end{cases}$$

La contrainte a alors pour expression

$$(2)\quad \begin{cases} \sigma(x, t) = \sigma_m \cos(\Omega t - \Phi) \\ \text{avec} \\ \sigma_m = A_1 \dfrac{\beta_1}{l} \cos \dfrac{\beta_1 x}{l} [E'^2 + \mu^2 \Omega^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg}\Phi = \dfrac{\mu\rho\Omega^3}{\Omega^2[\mu^2 k_1^2 - \rho E'] + E'^2 k_1^2}. \end{cases}$$

L'étude photoélastique s'effectue en lumière rectiligne comme il est dit dans (2), l'intensité lumineuse transmise $I(x, \Omega, f_0, t)$ étant captée le long de l'axe de l'éprouvette. Le dépouillement des enregistrements de $I(x, \Omega, f_0, t)$, en un point x donné, à la résonance ou au voisinage conduit, en fonction de f_0, à une loi de la forme $I = I_m \sin^2 [\xi G(x, \Omega) f_0 + H_r(x)]$ pour les extrémums I_1 et I_2 définis dans (2) et f_0 assez grand. Par convention, $\xi = +1$ pour I_1, $\xi = -1$ pour I_2, I_1 correspond à la plus grande valeur absolue de arc $\sin\sqrt{I/I_m}$, $G(x, \Omega)$ et $H_r(x)$ sont positifs. Pour x, f_0, Ω donnés, l'enregistrement de $I(x, \Omega, f_0, t)$ coïncide avec la courbe

$$I(x, \Omega, f_0, t) = I_m \sin^2[G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma_1) + H_r(x)]$$

calculée en fonction de t à partir des valeurs expérimentales $G(x, \Omega) f_0$ et $H_r(x)$, γ_1 étant à déterminer. De plus, la comparaison des enregistrements simultanés de $I(x, \Omega, f_0, t)$ et $u(l, t)$ montre que

$$I(x, \Omega, f_0, t) = I_m \sin^2[G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$$

avec γ voisin de ψ_1 et $|\varphi_r(x)| = H_r(x)$, le signe de $\varphi_r(x)$ étant aisément choisi.

D'autre part, les valeurs de $G(x, \Omega) f_0$ sont proportionnelles aux amplitudes des contraintes aussi bien qu'à celle des déformations calculées. On est conduit aux deux hypothèses extrêmes suivantes :

a. la réponse photoélastique est en phase avec la contrainte; par suite $G(x, \Omega) f_0 \equiv K\sigma_m$ et $\gamma \equiv \Phi$ avec $K = \pi ce/\lambda$ [notations définies dans ([2]), la constante photoélastique a été déterminée dans ([1])];

b. la réponse photoélastique est en phase avec la déformation; par suite $G(x, \Omega)) f_0 \equiv K'\varepsilon_m$ avec $\varepsilon_m = A_1 f_0 (\beta_1/l) \cos(\beta_1/l) x$, K' constante; d'autre part $\gamma \equiv \psi_1$.

Il est donc important de déterminer γ avec précision.

Lemme. — *Pour la courbe* C_1 *définie dans le plan* (X, I) *par* $X = f_0 \cos \Omega t$ *et* $I = I_m \sin^2 [G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$, *les extrémums* I_1 *et* I_2 *de* I *se trouvent sur l'axe* $X = 0$ *si et seulement si* $\gamma = \pi/2$.

Cette courbe particulière caractérise ce que nous appellerons la résonance de phase photoélastique. Désignons par T_{ψ_1}, T_Φ et $T^\star$ les périodes de l'excitation pour lesquelles ψ_1, Φ, γ prennent respectivement la valeur $\pi/2$.

D'après (1) et (2) nous avons

$$T_{\psi_1} - T_\Phi \simeq 2 T_{\psi_1} \theta^2 \quad (\theta : \text{angle d'amortissement}). \tag{3}$$

Propriété 1. — *La réponse photoélastique est en phase avec la contrainte à la résonance de phase photoélastique si, et seulement si,* $T_{\psi_1} - T^\star \cdot \quad T_{\psi_1} - T_\Phi$.

Propriété 2. — *La réponse photoélastique est en phase avec la déformation à la résonance de phase photoélastique si, et seulement si,* $T_{\psi_1} - T^\star = 0$.

Un autre critère permet d'opter éventuellement entre les deux hypothèses, non seulement à la résonance de phase photoélastique, mais encore au voisinage de celle-ci.

Considérons dans le plan (U, I) la courbe C_2 définie par $U = u(l, t)$, $I = I_m \sin^2 [G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$. Les propriétés suivantes sont immédiates :

Propriété 3. — *La réponse photoélastique est en phase avec la déformation si, et seulement si,* C_2 *est coupée au plus en un point par toute droite* $U = $ Cte.

Propriété 4. — *La réponse photoélastique est en phase avec la contrainte si, et seulement si, il existe une droite* $U = U_1$ *coupant* C_2 *en deux points* I_3 *et* I_4 *et si ces deux points vérifient :*

$$\arcsin \sqrt{\frac{I_3}{I_m}} - \arcsin \sqrt{\frac{I_4}{I_m}} = 2 G(x, \Omega) f_0 \sqrt{1 - \frac{U_1^2}{U_m^2}} \sin \alpha,$$

avec $\alpha = \Phi - \psi_1$, $\operatorname{tg} \alpha = \mu\Omega/E' \simeq 2\theta$, $U_m = A_1 \sin B_1$.

Avant d'exposer la méthode expérimentale, nous ferons les remarques suivantes :

1° Les courbes de résonance de phase $\psi_1(\Omega)$ et $\Phi(\Omega)$ définies d'après (1) et (2) ont sensiblement même pente à la résonance de phase.

2° La fonction $I = I_m \sin^2 [G(x, \Omega) f_0 \cos(\Omega t - \gamma) + \varphi_r(x)]$ admet relativement à $\Omega t - \gamma$ un développement en série de Fourier dont les coefficients sont facilement calculables à partir des valeurs $G(x, \Omega) f_0$ et $\varphi_r(x)$. Cette décomposition, qui dans le cas de l'expérience se réduit pratiquement aux premiers harmoniques, permet de s'assurer que le signal $I(x, \Omega, f_0, t)$ n'est pas déformé, mais seulement retardé, par la chaîne d'appareils électroniques.

Ces deux remarques justifient la méthode expérimentale qui consiste à capter et à amplifier $I(x, \Omega, f_0, t)$ et $u(l, t)$ avec des appareils identiques n'introduisant qu'un même retard [$u(l, t)$ capté à l'aide du dispositif décrit dans (1)].

L'expérience a été réalisée avec deux sortes d'araldite et du CR 39. Les angles d'amortissement étaient à 3 % près : pour les araldites 10^{-2} et $2,5 . 10^{-2}$, pour le CR 39, $2,4 . 10^{-2}$. Nous avons constaté que $T_{\psi_1} = T^*$. D'autre part, la courbe C_2 est coupée au plus en un point par toute droite U = Cte quelles que soient l'amplitude et la pulsation de l'excitation.

Il s'ensuit, d'après les propriétés 2 et 3, que, dans le cadre de notre schématisation, *la réponse photoélastique de ces matériaux en régime dynamique suit la déformation et non la contrainte.* Ce résultat a été entrevu par Sutton (3) mais n'avait pas encore, à notre connaissance, été mis en évidence.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2796.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 969.

(3) G. W. SUTTON, *A photoelastic study of strain waves caused by cavitation* (*J. O. Appl. Mech.*, septembre 1957).

RELATIVITÉ. — *Sur la quantification du champ électromagnétique libre en Relativité restreinte.* Note (*) de M. **Alphonse Capella**, transmise par M. Joseph Pérès.

Les invariants du champ sont exprimés directement en fonction des opérateurs de création et annihilation de « photons réels ». On obtient ainsi pour l'énergie une forme définie positive sans faire appel à la condition de Lorentz et sans utiliser les potentiels. Le vecteur spin apparaît colinéaire à la direction de propagation.

1. Soit V_4 l'espace-temps de la Relativité restreinte qu'on suppose rapporté à des repères orthonormés $\vec{e}_\alpha$. Le vecteur impulsion-énergie s'exprime à partir du tenseur de Maxwell $\tau^{\alpha\beta}$ par

$$(1.1) \qquad P^\mu = \int d\sigma_\rho \tau^{\rho\mu} = \int d\sigma_\rho \left(\frac{1}{4} g^{\rho\mu} F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} - F^\rho{}_\alpha F^{\mu\alpha} \right),$$

où $d\sigma_\rho = u_\rho \, d\sigma$ avec $\vec{u}^2 = 1$. $\tau^{\rho\mu}$ étant à divergence nulle, P^μ est un invariant. Le tenseur $F_{\alpha\beta}$ peut s'écrire comme transformée de Fourier sur le cône, compte tenu des équations du vide [1]

$$(1.2) \qquad F_{\alpha\beta}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{A=1}^{2} \int_{C^+} \left[a(A, \vec{l}) e^{i\vec{l}.\vec{x}} - a(A, -\vec{l}) e^{-i\vec{l}.\vec{x}} \right] (l_\alpha n_\beta^{(A)} - l_\beta n_\alpha^{(A)}) \, d\Omega(\vec{l}),$$

où C^+ est la nappe positive du cône isotrope C, $\vec{l}$ un vecteur isotrope, $d\Omega(\vec{l}) = (dl^1 \wedge dl^2 \wedge dl^3)/l^0$ l'élément de volume invariant de C, les $\vec{n}^{(A)}$ deux vecteurs du 3-plan tangent à C le long de $\vec{l}$, normés à -1 et normaux à $\vec{l}$ et les $a(A, \vec{l})$ deux scalaires. Prenons le repère formé par $\vec{e}_0 = \vec{u}$, $\vec{e}_A = \vec{n}^{(A)}$ et $\vec{e}_3 = k\vec{l} - \vec{u}$ $(k = 1/l^\alpha u_\alpha)$. Par substitution de (1.2) dans (1.1) il vient après un calcul classique

$$(1.3) \qquad P^\mu = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^{2} \int_{C^+} l^\mu \left[a(A, \vec{l}) a(A, -\vec{l}) + a(A, -\vec{l}) a(A, \vec{l}) \right] d\Omega(\vec{l}).$$

Cette expression est manifestement covariante. On obtient pour l'énergie P^0 une forme définie sans avoir recours à la condition de Lorentz ce qui n'est pas le cas avec les techniques habituelles.

En procédant à la quantification du champ, les $a(A, \vec{l})$ et $a(A, -\vec{l})$ sont substitués par des opérateurs de l'espace de Hilbert complexe qui vérifient les conditions de crochet [2]

$$(1.4) \qquad \left[a^*(A, \vec{l}), a(A, \vec{l}') \right] = \delta_{AB} \, \delta_\Omega(\vec{l}, \vec{l}'),$$

tous les autres crochets étant nuls. Ces relations conduisent à des relations de commutation pour les $F_{\alpha\beta}$ compatibles avec les équations du champ [1], [3].

Elles peuvent être aussi tirées de (1.3) par la méthode de Sokolov et sont donc en accord avec le principe de correspondance. D'après (1.4) il vient pour (1.3) écrit en termes de produit normaux d'opérateurs

$$\mathrm{P}^{\mu}=\sum_{\mathrm{A}=1}^{2}\int_{\mathrm{C}^{+}} l^{\mu}\, a\left(\mathrm{A}, \vec{l}\right) a^{\star}\left(\mathrm{A}, \vec{l}\right) d\Omega\left(\vec{l}\right) \tag{1.5}$$

qui est l'expression classique. Les opérateurs a et $a^{\star}$ s'y trouvent directement normalisés.

2. Le tenseur d'impulsion-énergie canonique $t_{\mu\nu}$ s'exprime à partir du champ et des potentiels φ_{α}, par

$$t_{\mu\nu}=\frac{1}{4} g_{\mu\nu} \mathrm{F}_{\alpha\beta} \mathrm{F}^{\alpha\beta}-\mathrm{F}_{\mu\alpha}\, \partial_{\nu} \varphi^{\alpha}.$$

Il vient pour le tenseur de Maxwell $\tau_{\mu\nu}$, compte tenu des équations du vide

$$\tau_{\mu\nu}=t_{\mu\nu}+\partial_{\alpha}\left(\mathrm{F}_{\mu}{}^{\alpha} \varphi_{\nu}\right) \tag{2.1}$$

d'après (2.1) on a pour le moment angulaire total densitaire

$$\mathrm{M}^{\mu\nu,\rho}=x^{\mu} \tau^{\rho\nu}-x^{\nu} \tau^{\rho\mu}=x^{\mu} t^{\rho\nu}-x t^{\nu\rho\mu}+\mathrm{S}^{\mu\nu,\rho}+\text{divergence},$$

où

$$\mathrm{S}^{\mu\nu,\rho}=\mathrm{F}^{\mu\rho} \varphi^{\nu}-\mathrm{F}^{\nu\rho} \varphi^{\mu}. \tag{2.2}$$

Comme il est bien connu, le premier terme correspond au moment angulaire orbital densitaire et $\mathrm{S}^{\mu\nu,\rho}$ à la densité de spin. Le terme en divergence disparaît après intégration. D'après la symétrie de $\tau_{\mu\nu}$ le tenseur moment angulaire total est un invariant. Il n'en est pas ainsi en général pour les tenseurs moment angulaire orbital et spin. Nous verrons pourtant qu'ils le sont pour un choix particulier des potentiels φ_{μ}. Les φ_{μ} peuvent s'écrire comme les transformées de Fourier sur le cône [3]

$$\varphi_{\mu}(\vec{x})=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\sum_{\mathrm{A}=1}^{2}\int_{\mathrm{C}^{+}}\left[a\left(\mathrm{A}, \vec{l}\right) e^{i\vec{l}.\vec{x}}+a^{\star}\left(\mathrm{A}, \vec{l}\right) e^{-i\vec{l}.\vec{x}}\right] n_{\mu}^{\mathrm{A}}\, d\Omega\left(\vec{l}\right). \tag{2.3}$$

En prenant le rotationnel de cette expression on a bien (1.2). D'après (2.2) et (2.3) on a pour le tenseur spin

$$\mathrm{S}_{\mu\nu}=\int d\sigma_{\rho} \mathrm{S}_{\mu\nu}^{\rho}=\int d\sigma_{\rho}\left(\varphi_{\mu}\, \partial^{\rho} \varphi_{\nu}-\varphi_{\nu}\, \partial^{\rho} \varphi_{\mu}\right), \tag{2.4}$$

où $d\sigma_{\rho}=u_{\rho}\, d\sigma\left(\vec{u}^{2}=1\right)$. En effet : on peut utiliser la transformation

$$\vec{n}^{(\mathrm{A})} \rightarrow \vec{n}^{(\mathrm{A})}+c^{(\mathrm{A})} \vec{l}$$

afin que $u^{\rho} n_{\rho}^{\mathrm{A}}=0$. L'intégrand du dernier membre étant à divergence nulle, $\mathrm{S}_{\mu\nu}$ est un invariant. Prenons le même repère qu'auparavant. Par substitution de (2.3) dans (2.4) et en tenant compte de (1.4) il vient pour le tenseur spin écrit en termes de produits normaux d'opérateurs

$$\mathrm{S}_{12}=i\int_{\mathrm{C}^{+}}\left[a\left(1, \vec{l}\right) a^{\star}\left(2, \vec{l}\right)-a\left(2, \vec{l}\right) a^{\star}\left(1, \vec{l}\right)\right] d\Omega\left(\vec{l}\right) \tag{2.5}$$

les autres composantes étant toutes nulles. Le vecteur spin associé à un certain $\vec{u}$ est défini, pour tout repère tel que $\vec{e}_0 = \vec{u}$ comme le vecteur de composantes $s_1 = s_{23}$, $s_2 = s_{31}$, $s_3 = s_{12}$, $l_0 = 0$. D'après (2.5) « il est colinéaire au vecteur projection d'espace du vecteur $\vec{l}$ relatif au même $\vec{u}$ ».

On peut diagonaliser (2.5) en posant

$$(2.6) \qquad a(1, \vec{l}) = \frac{b(1, \vec{l}) + b(2, \vec{l})}{\sqrt{2}}, \qquad a(2, \vec{l}) = \frac{i[b(1, \vec{l}) - b(2, \vec{l})]}{\sqrt{2}}.$$

Il en résulte pour (2.5)

$$(2.7) \qquad s_3 = \int_{C+} \left[b(1, \vec{l}) b^*(1, \vec{l}) - b(2, \vec{l}) b^*(2, \vec{l}) \right] d\Omega(\vec{l}).$$

Les expressions (2.7) et (2.5) (dont la forme n'est pas modifiée après la substitution (2.6)) permettent d'interpréter les produits $b(A, \vec{l})\, b^*(A, \vec{l})$ comme le nombre de photons d'impulsion l^i, énergie l^0, masse nulle et vecteur spin de module 1, parallèles ($A = 1$) ou antiparallèles ($A = 2$) à la direction de propagation ([4]). En plus les considérations habituelles sur les valeurs moyennes de (2.7) et (1.5) permettent d'interpréter les $b(A, \vec{l})$ et $b^*(A, \vec{l})$ comme les opérateurs de création et annihilation respectivement d'un photon d'impulsion l^i, énergie l^0, masse nulle et vecteur spin de module 1 parallèle ($A = 1$) ou antiparallèle ($A = 2$) à la direction de propagation ([4]).

Ces considérations seront utilisées ultérieurement dans l'optique de ([3]).

([1]) A. Lichnerowicz, *Ann. di Matem.*, 50, 1960, p. 1-96.

([2]) D'après l'hermiticité de F on a $a(A, -\vec{l}) = -a^*(A, \vec{l})$ où * désigne le passage à l'opérateur adjoint. δ_Ω mesure de Dirac sur le cône.

([3]) A. Capella, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.

([4]) ou le contraire, si l'on change l'orientation du repère

RELATIVITÉ. — *Sur la dynamique analytique du point en Relativité restreinte.* Note (*) de M. **Pham Mau Quan**, transmise par M. Joseph Pérès.

Nouvelles équations du mouvement d'un point en présence d'un champ de forces dérivant d'un potentiel scalaire. Équations de la dynamique analytique du point sous forme invariante, la mieux adaptée à l'étude et à l'extension relativiste des propriétés du mouvement.

1. L'espace-temps V_4 est l'espace-temps de Minkowski rapporté à des coordonnées curvilignes x^α. Soit $ds^2 = g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta$ sa métrique. Soit D un domaine de V_4 où règne un champ de forces Φ^α. On se propose d'établir les équations de la dynamique analytique du point dans le cas où le champ Φ^α dérive d'un potentiel scalaire U (exemple : champ newtonien).

Si $dx^\alpha/ds = u^\alpha$ est le vecteur vitesse unitaire, $\nabla u^\alpha/ds = \gamma^\alpha$ est le vecteur accélération. La loi fondamentale de la dynamique relativiste du point s'écrit

$$\chi \frac{\nabla u^\alpha}{ds} = \Phi^\alpha, \tag{1.1}$$

où χ est un coefficient scalaire ayant les dimensions d'une énergie. De la définition du vecteur vitesse unitaire, il vient $u_\alpha(\nabla u^\alpha/ds) = 0$, par conséquent $\Phi^\alpha u_\alpha = 0$. On doit prendre la composante orthogonale à $\vec{u}$ du vecteur $\overrightarrow{\text{grad}}\,\text{U}$ pour définir la force, soit

$$\Phi^\alpha = -\partial_\rho \text{U}(g^{\rho\alpha} - u^\rho u^\alpha) \qquad \left(\partial_\rho = \frac{\partial}{\partial x^\rho}\right). \tag{1.2}$$

D'autre part pour rendre compte de l'énergie totale du point, somme de son énergie propre E et de son énergie potentielle — U, on est conduit à prendre $\chi = \text{E} - \text{U}$. L'énergie propre E du point est une constante.

Les équations du mouvement du point considéré s'écrivent alors

$$(\text{E} - \text{U})\frac{\nabla u^\alpha}{ds} = -\partial_\rho \text{U}\,(g^{\rho\alpha} - u^\rho u^\alpha) \tag{1.3}$$

ou sous la forme équivalente

$$\frac{dx^\alpha}{ds} = u^\alpha, \qquad \frac{\nabla}{ds}[(\text{E} - \text{U})u_\alpha] + \partial_\alpha \text{U} = 0. \tag{1.4}$$

2. On peut écrire les équations du mouvement (1.4) sous la forme lagrangienne

$$\frac{dx^\alpha}{ds} = \dot{x}^\alpha, \qquad \frac{d}{ds}\frac{\partial \text{L}}{\partial \dot{x}^\alpha} - \frac{\partial \text{L}}{\partial x^\alpha} = 0, \tag{2.1}$$

où $\text{L} = (\text{E} - \text{U})\sqrt{g_{\alpha\beta}\dot{x}^\alpha\dot{x}^\beta}$. La fonction L apparaît comme une fonction positivement homogène de degré 1 par rapport aux $\dot{x}^\alpha$. Il en résulte que les trajectoires du point peuvent être obtenues comme extrémales pour des variations

à extrémités fixes de l'intégrale

$$\text{(2.2)} \qquad S = \int_{x_0}^{x_1} L\, du = \int_{x_0}^{x_1} (E - U)\sqrt{g_{\alpha\beta}\,\dot{x}^\alpha\,\dot{x}^\beta}\, du \qquad \left(\dot{x}^\alpha = \frac{dx^\alpha}{du}\right),$$

où u est un paramètre arbitraire.

En vertu de l'homogénéité de L, les trajectoires sont définies intrinsèquement sur V_4. L'intégrale précédente se met d'ailleurs sous la forme

$$\text{(2.3)} \qquad S = \int_{x_0}^{x_1} (E - U)\sqrt{g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta}.$$

Cette propriété prend la forme généralisée du principe d'action maupertuisienne. Et l'on peut interpréter les trajectoires du point comme des géodésiques de l'espace-temps muni de la métrique riemannienne $d\sigma^2 = (E - U)^2 g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ conforme à la métrique de Minkowski. On ne s'intéressera qu'à des trajectoires orientées dans le temps et on les orientera convenablement.

En particulier, supposons que l'espace-temps admette un groupe connexe d'isométries globales à trajectoires orientées dans le temps, ne laissant invariant aucun point de V_4 et laissant invariante la fonction potentielle U. En choisissant les coordonnées de manière que les trajectoires du groupe soient les lignes de coordonnées x^0, on a $\partial_0 U = 0$. La première équation de Lagrange (2.1) donne l'intégrale première

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^0} = \text{Cte}, \qquad \text{soit} \quad (E - U)\, u_0 = h.$$

Cette propriété généralise un résultat classique bien connu. Par projection des trajectoires sur l'espace-quotient V_3 défini par la relation d'équivalence du groupe d'isométries, on obtient alors l'énoncé du principe de Maupertuis classique aux corrections relativistes près.

3. Définissons les variables π_α conjuguées de $\dot{x}^\alpha$ par

$$\text{(3.1)} \qquad \pi_\alpha = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\alpha} = (E - U)\frac{g_{\alpha\beta}\,\dot{x}^\beta}{\sqrt{g_{\alpha\beta}\,\dot{x}^\alpha\,\dot{x}^\beta}} = (E - U)\, u_\alpha$$

et considérons la fonction hamiltonienne H définie par

$$H = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\alpha}\,\dot{x}^\alpha - L = \pi_\alpha\,\dot{x}^\alpha - L,$$

où les $\dot{x}^\alpha$ doivent être exprimées en fonction des π_α par les relations (3.1). En prenant s comme paramètre, on peut donner à H l'expression

$$\text{(3.2)} \qquad H = \pm\sqrt{g^{\alpha\beta}\,\pi_\alpha\,\pi_\beta} - (E - U).$$

La fonction H se trouve bien définie sur l'espace fibré des directions tangentes à V_4. Son choix semble être adapté à l'étude de divers problèmes en dynamique analytique relativiste du point. En particulier, si l'on considère les équations

$$\text{(3.3)} \qquad \frac{dx^\alpha}{ds} = \frac{\partial H}{\partial \pi_\alpha}, \qquad \frac{d\pi_\alpha}{ds} = -\frac{\partial H}{\partial x^\alpha},$$

on démontre aisément que sous la condition nécessaire et suffisante

$$(3.4)\qquad H = \pm\sqrt{g^{\alpha\beta}\,\pi_\alpha\pi_\beta} - (E - U) = 0,$$

ces équations constituent le système des équations canoniques du mouvement.

4. L'intégrale d'action (2.2) peut s'écrire avec les nouvelles variables

$$(4.1)\qquad S = \int_{x_0}^{x_1} \pi_\alpha\, dx^\alpha - H\, ds,$$

où dx^α est tel que $dx^\alpha = u^\alpha\, ds$. Un calcul classique [1] donne

$$(4.2)\qquad \delta S = [\pi_\alpha\,\delta x^\alpha - H\,\delta s]_0^1 + \int_{x_0}^{x_1} \delta\pi_\alpha\, dx^\alpha - d\pi_\alpha\,\delta x^\alpha + dH\,\delta s - \delta H\, ds.$$

L'intégrale est nulle pour les équations du mouvement et l'on obtient la variation $\delta S = [\pi_\alpha\,\delta x^\alpha - H\,\delta s]_0^1$ de l'action quand on passe d'une trajectoire à la trajectoire voisine. On en déduit l'existence d'un invariant intégral relatif pour le système des équations du mouvement (3.3). Comme tout mouvement satisfait à la condition $H = 0$, cet invariant intégral se réduit à

$$(4.3)\qquad I = \int_C \pi_\alpha\,\delta x^\alpha,$$

où C désigne une courbe fermée quelconque de l'espace des états (x^α, π_α).

D'après (4.1) S est une fonction des extrémités x_0^α et x_1^β de la trajectoire. Donnons-nous une courbe fermée C_0 quelconque considérée comme fixe. Considérons le tube de trajectoires s'appuyant sur C_0 et sur ce tube une courbe C variable tout en restant homotope à C_0. S apparaît comme une fonction de x^α et de quatre constantes $a^\beta = x_0^\beta$ telle que $\partial_\alpha S = \pi_\alpha$. Comme $H(\pi_\alpha, x^\beta) = 0$ pour les équations du mouvement, on en déduit que la fonction S doit satisfaire à l'équation aux dérivées partielles

$$H(\partial_\alpha S, x^\beta) = 0.$$

Elle s'écrit explicitement, en vertu de (3.2)

$$(4.4)\qquad \pm\sqrt{g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha S\,\partial_\beta S} - (E - U) = 0, \qquad \text{d'où} \qquad g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha S\,\partial_\beta S - (E - U)^2 = 0.$$

C'est l'équation généralisée de Hamilton-Jacobi dont le système différentiel aux caractéristiques est identique au système des équations du mouvement (3.3). On montre immédiatement que la connaissance d'une intégrale complète S de cette équation fournit suivant la méthode de Jacobi les équations sous forme finie du mouvement du point. D'après (4.4) la famille d'hypersurfaces S = Cte est orientée dans l'espace. Elle est telle que $\partial_\alpha S\, dx^\alpha = 0$. Comme $\partial_\alpha S = \pi_\alpha$, les trajectoires du champ de vecteurs π_α sont trajectoires orthogonales à cette famille d'hypersurfaces. En vertu de (3.1), il en est de même des trajectoires du point.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1955, Livre Ier, chap. IV.

ASTROPHYSIQUE. — *L'effet de serre et la position des sous-naines dans les diagrammes couleur-couleur et magnitude-couleur.* Note (*) de Mlle **Renée Canavaggia**, transmise par M. André Danjon.

La discussion récente de Sandage et Eggen (M. N. 119) tendant à prouver que l'affaiblissement des raies rend compte à peu près totalement de la position des sous-naines dans les diagrammes couleur-couleur et magnitude-couleur n'est pas concluante, car elle repose sur un mauvais usage de la relation $\Delta(B-V) = f[\delta(U-B)]$ établie pour les étoiles *d*G 0.

On sait qu'une étoile de la Série principale dont on affaiblit progressivement les raies se déplace dans le diagramme (U — B, B — V) vers la gauche et vers le haut. Une étoile à raies faibles présente ainsi :

un excès d'ultraviolet, $\delta(U-B)$, dans le diagramme couleur-couleur;

un excès de magnitude, ΔM_v, dans le diagramme magnitude-couleur.

La question de savoir si l'affaiblissement des raies rend compte quantitativement de la présence des sous-naines dans le diagramme magnitude-couleur a été étudiée récemment par Sandage et Eggen ([1]). L'épreuve porte sur 18 sous-naines, dont trois membres du groupe *Groombridge* 1830. La réponse est affirmative : l'effet de raies rend compte de l'existence des sous-naines, excepté peut-être dans le cas extrême des étoiles du groupe *Gmb* 1830.

L'épreuve cependant n'est pas concluante car la méthode employée, quand elle est correctement appliquée, est en défaut pour 11 étoiles sur 18. Rappelons rapidement cette méthode.

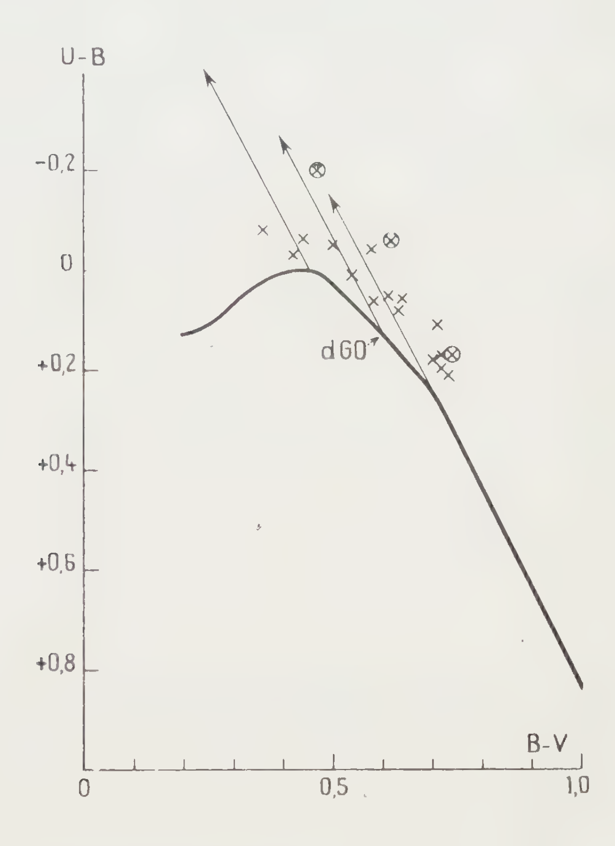
Les auteurs ont d'abord calculé l'effet de serre (« blanketing effect » au sens large du mot) pour le rayonnement du centre du Soleil. Il en résulte qu'une étoile *d*G 0 dont on affaiblit les raies s'éloigne de la Série principale suivant une droite de pente 32/17. La correction $\Delta(B-V)$ qui ramène une telle étoile sur la Série principale dans le diagramme couleur-couleur est alors facile à évaluer. Il ne reste plus qu'à voir si cette correction ramène aussi l'étoile sur la Série principale dans le diagramme magnitude-couleur.

Pour plus de commodité, les auteurs donnent (table IV) la relation $\Delta(B-V) = f[\delta(U-B)]$ qui, pour une étoile *d*G 0, donne directement le $\Delta(B-V)$ à partir du $\delta(U-B)$ observé.

Après cela, pour appliquer la méthode à 18 sous-naines dont les types spectraux varient de F 0 à K 0, les auteurs admettent que les résultats établis à partir du Soleil restent valables pour les types spectraux voisins, ce qui est légitime en première approximation. Mais de plus, pour toutes les étoiles, ils passent du $\delta(U-B)$ observé à la correction $\Delta(B-V)$ au moyen de la table IV, ce qui n'est pas légitime, car cette table n'est valable que pour les étoiles qui quittent la Série principale suivant une pente 32/17

et qui la quittent du point B — V = 0,60. On voit par exemple sur la figure que pour trois étoiles qui quittent la Série principale aux points B — V = 0,45, 0,60 et 0,75, un même δ (U — B) de 0,21 correspond à des corrections Δ (B — V) de 0,08, 0,18 et 0,29.

Ceci n'est pas grave, puisqu'on peut, en principe, appliquer la méthode sans passer par les δ (U — B). Partant de l'étoile dans le diagramme



couleur-couleur, il suffit de descendre jusqu'à la Série principale en suivant une droite de pente 32/17 et de lire le Δ (B — V) qui correspond à ce déplacement.

Mais ici une difficulté plus grave apparaît : pour 11 étoiles, la droite ainsi tracée ne rencontre pas la Série principale. Les auteurs avaient prévu que leur méthode pourrait tomber en défaut pour des étoiles de type avancé qui se déplaceraient suivant la Série principale, le déplacement ne donnant lieu à aucun δ (U — B). En fait, avec les hypothèses faites, la méthode est en défaut pour toutes les étoiles qui se trouvent à droite de la tangente à la Série principale vers le point B — V = 0,75 (en particulier pour *Gmb* 1830 et HD 163 810; la troisième étoile du groupe, HD 219 617 est à la limite).

La difficulté pourrait être levée si les étoiles de type plus avancé que *d*G 0 donnaient lieu à des pentes plus fortes. Ces pentes, cependant, conduiraient

à des corrections Δ (B — V) plus petites, qui seraient moins propres à ramener les sous-naines sur la Série principale dans le diagramme magnitude-couleur.

En conclusion : pour les 18 sous-naines de Sandage et Eggen, la considération de l'affaiblissement des raies ne conduit pas à une relation théorique entre les δ (U — B) et les ΔM_v observés, parce que, pour la majorité des cas, il n'y a pas de déplacement Δ (B — V) qui rende compte de la position des sous-naines dans le diagramme couleur-couleur.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. R. SANDAGE et O. J. EGGEN, *Monthly Not. Roy. Astr. Soc.*, 119, 1959, p. 278.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la stabilité des systèmes dynamiques et l'équation de Schrödinger.* Note (*) de M. **Nicholas Chako**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'analogie entre l'Optique géométrique et la dynamique classique remonte à Hamilton. D'un autre côté, le passage de la Dynamique classique à la Mécanique ondulatoire suivit étroitement la relation entre Optique géométrique et Optique ondulatoire. En suivant le modèle optique, M. de Broglie formula dans sa thèse célèbre une théorie des ondes de matière. Guidé par les idées de M. de Broglie, M. Schrödinger parvint à déduire une équation d'ondes pour les systèmes matériels.

Le but de cette Note est d'examiner de plus près les conditions qu'un système dynamique doit satisfaire pour qu'une équation d'ondes associée à ce système puisse être trouvée. Dans les paragraphes suivants, nous montrerons que les exposants caractéristiques jouent un rôle fondamental dans la déduction d'une équation d'ondes associée au système classique correspondant.

2. Nous considérons un système dynamique à n degrés de liberté. Son mouvement est déterminé par la solution des équations canoniques

$$\dot{x}_i = \mathrm{H}_{y_i}, \qquad \dot{y}_i = -\mathrm{H}_{x_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{1}$$

Ce système d'équations admet une intégrale

$$\mathrm{H}(x_i, y_i, t) = \mathrm{Cte} = \mathrm{E}, \tag{2}$$

l'énergie totale du système et, en général, c'est la seule intégrale uniforme de (1). La preuve de cet important théorème est due à Poincaré [1].

Supposons que t n'entre pas explicitement dans (1) ou s'il y entre, H est périodique en t. Soit $x_i = \varphi_i(t)$, $y_i = \psi_i(t)$ une solution périodique de (1) et, considérons une autre solution X_i, Y_i au voisinage de x_i, y_i. Si nous écrivons

$$\mathrm{X}_i = x_i + \xi_i, \qquad \mathrm{Y}_i = y_i + \eta_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{3}$$

négligeant les termes du second degré, etc. en ξ_i, η_i, et substituant dans (1), nous obtenons

$$\dot{\xi}_i = \sum \mathrm{H}_{y_i x_k} \xi_k + \sum \mathrm{H}_{y_i y_k} \eta_k, \qquad \dot{\eta}_i = -\left(\sum \mathrm{H}_{x_i x_k} \xi_k + \sum \mathrm{H}_{x_i y_k} \eta_k\right). \tag{4}$$

Ce sont les équations aux variations de Poincaré qui jouent un rôle important dans le type de stabilité du système considéré. Les équations (4) sont linéaires en ξ_i, η_i avec coefficients périodiques en t et, admettent $2n$ solutions particulières

$$\xi_i = \sum \mathrm{A}_k \mathrm{S}_{ik} \exp(\lambda_k t), \qquad \eta_i = \sum \mathrm{B}_k \mathrm{T}_{ik} \exp(\lambda_k t) \qquad (i, k = 1, 2, \ldots, n), \tag{5}$$

où A_k, B_k sont $2n$ constantes et S_{ik}, T_{ik} sont des fonctions périodiques de même période que φ_i, ψ_i. Les λ_k sont constantes et, sont appelés par Poincaré les *exposants caractéristiques* de la solution périodique. Par la forme de la solu-

tion (5), nous voyons que ξ_i, η_i restent finie si les exposants sont imaginaires purs ou nuls. Nous supposerons ici que tous sont distincts. Dans ce cas la solution périodique $x_i = \varphi_i(t)$, $y_i = \psi_i(t)$ est stable. Pour une discussion complète nous référons aux travaux de Poincaré (*loc. cit.*) et de Birkhoff ([2]). Cependant, nous ferons quelques remarques qui nous servirons dans nos discussions. Par le théorème fondamental de Poincaré, l'équation (1) admet en général seulement une intégrale uniforme, qui est l'énergie du système. Dans ce cas, un des exposants s'annule, si t n'entre pas explicitement dans (1). Quand t entre explicitement, alors deux exposants s'annulent, et en général si (1) admet m intégrales uniformes, m ou $m+1$ des exposants s'annulent. Par conséquent, la solution complète de (1) dépend de l'existence de $2n-1$ intégrales uniformes.

3. Il est bien connu que la solution de systèmes canoniques (1) est équivalente à la solution complète de l'équation d'Hamilton-Jacobi :

$$(1') \qquad S_t + H(x_i, S_{x_i}, t) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \qquad (y_i = S_{x_i}).$$

Si $S = S(x_i, \alpha_i, t)$ est l'intégrale de (1') où les α_i sont des constantes d'intégration indépendantes, la solution de (1) — x_i, y_i — est donnée par

$$(6) \qquad y_i = S_{x_i}, \qquad \beta_i = -S_{\alpha_i},$$

où β_i forment un autre ensemble de constantes. Au cas où t n'entre pas explicitement dans H, l'équation (1') admet l'intégrale $S = V - Et$, où $V = V(x_i, \alpha_i)$ est indépendant de t et vérifie l'équation

$$(7) \qquad H(x_i, V_{x_i}) = E = \text{Cte}.$$

L'énergie E, en général, dépend de tous les α_i, ou bien elle est égale à l'un des α_i. Les quantités x_i, y_i sont déterminées par ([3]) les équations

$$(8) \qquad y_i = V_{x_i}, \qquad w_i = \beta_i - E_{\alpha_i} t \qquad (w_i = -V_{\alpha_i}).$$

Les α_i, w_i forment une paire conjugée de coordonnées canoniques.

Considérons maintenant un système dynamique où H est de la forme

$$(9) \qquad H(x_i, y_i) = \frac{1}{2} \sum b^{ik}(x_i) V_{x_i} V_{x_k} + U(x_i) = E,$$

et supposons que V est l'intégrale de (9). Ceci signifie que nous connaissons la solution complète des équations canoniques correspondant à (9) d'après les équations (8). Afin que la solution soit stable, les exposants caractéristiques doivent être imaginaires purs, ou nuls. Nous pourrions considérer les fonctions ξ_i, η_i résultant d'une variation des α_i ou des β_i. Pour le moment, supposons que les ξ_i, η_i résultent d'une variation des β_i — les coordonnées angulaires w_i — correspondant aux y_i dans (1). Il est facile de voir que l'équation (4) devient

$$(10) \qquad \xi_i = \sum_k \sum_e \xi_e (b^{ik} V_{x_k})_{x_e}, \qquad \eta_i = -\sum (V_{x_i})_{x_k} \xi_k.$$

donc les intégrales particulières prennent la forme (5), où les exposants sont

$$\lambda_k = t^{-1}\int \sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k}\,dt = \lambda_k^0 + g_k(t), \tag{11}$$

où g_k est une fonction de t. Mais pour que ξ_i, η_i restent finis, il faut que les λ_k soient imaginaires purs, ou nuls. Mais d'après le théorème de Poincaré les λ_k sont tous nuls, si le système est stable. Ceci conduit à la condition

$$\lambda_k = t^{-1}\int \sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k}\,dt = 0, \qquad \text{où} \quad \sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k} = 0 \tag{12}$$

qui a été obtenu par Chetaev ([4]) et sous une forme quelque peu différente par Birkhoff ([5]). Une discussion détaillée de (11) et (12), et leurs implications physiques seront données ailleurs.

4. Nous considérons maintenant une fonction $u = u(S)$ de classe C^2 par rapport à l'argument $S = V - Et$. Si nous insérons u à la place de V dans (13), nous obtenons

$$\sum (b^{ik}u_{x_i})_{x_k} + E^{-1}\sum (b^{ik}V_{x_i})_{x_k}u_t - E^{-2}\,2[E - U(x_i)]\,u_{tt} = 0, \tag{13}$$

et d'après (12) — condition de Chetaev — l'équation (13) se réduit à

$$\sum (b^{ik}u_{x_i})_{x_k} - E^{-2}\,2(E - U)\,u_{tt} = 0 \tag{14}$$

qui est l'équation d'ondes associée à (9). Cette équation est aussi donnée par Chetaev. En général, le terme linéaire par rapport à t en (13) ne disparaîtra que lorsque les exposants sont imaginaires purs; donc l'équation (13) est plus générale que (14).

Enfin, nous considérons une solution particulière de l'équation (14) de la forme $u(x_i, t) = \psi(x_i)\exp(2\pi i\nu t)$. Nous obtenons immédiatement

$$\sum (b^{ik}\psi_{x_i})_{x_k} + E^{-2}\,8\pi^2\nu^2(E - U)\,\psi = 0 \tag{15}$$

qui se réduit à l'équation de Schrödinger si nous supposons $h\nu = E$. Ainsi nous sommes arrivés à l'équation d'ondes de Schrödinger, en admettant que le système dynamique est stable, à condition que les exposants caractéristiques s'annulent. Mais par le théorème fondamental de Poincaré nous savons que l'énergie est toujours une intégrale uniforme des équations canoniques de la dynamique, et correspondent à cette intégrale, un des exposants s'annule. Par suite, une équation d'ondes du type de Schrödinger associée à l'intégrale d'énergie peut toujours être formée, quand nous supposons la relation d'Einstein, $E = h\nu$.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, 1, Gauthier-Villars, Paris, 1892.

([2]) G. D. Birkhoff, *Dynamical Systems*, 1927; *Amer. Math. Soc. Publs.*, 9, New-York.

([3]) C. L. Charlier, *Die Mechanik d. Himmels*, 2, 1907, Leipzig.

([4]) N. G. Chetaev, *P. M. M.*, 22, 1958, p. 487.

([5]) G. D. Birkhoff, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 39, 1933, p. 681.

PHYSIQUE ATOMIQUE THÉORIQUE. — *Calcul des constantes de structure hyperfine des atomes* ^{14}N *et* ^{17}O *par la méthode d'interaction de configurations.* Note (*) de Mmes **Nadine Bessis-Mazloum** et **Hélène Lefebvre-Brion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les constantes magnétiques hyperfines des atomes ^{14}N et ^{17}O sont calculées en introduisant pour représenter l'état électronique fondamental un mélange, avec la configuration fondamentale, des configurations excitées correspondant aux modes d'excitation $2s \rightarrow 3s$ et $2p \rightarrow 3p$ et en utilisant comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires orthogonales d'orbitales de Slater avec les valeurs usuelles des paramètres. Le calcul, avec la même fonction, du gradient du champ électrique créé au noyau par les électrons, permet une estimation théorique du moment quadrupolaire électrique nucléaire de ^{17}O à partir des données expérimentales.

Les constantes d'interaction dipolaire magnétique a et quadrupolaire électrique b de structure hyperfine des spectres atomiques sont données par les expressions (1),

$$a = -\frac{\mu_I}{IJ}\langle \psi_{el} | H_z | \psi_{el} \rangle_{M_J=J} \tag{1}$$

$$b = -e^2 Q \left\langle \psi_{el} \left| \sum_i \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} \right| \psi_{el} \right\rangle_{M_J=J}. \tag{2}$$

Elles correspondent respectivement aux interactions des moments nucléaires dipolaire magnétique μ_I et quadrupolaire électrique Q avec les champs magnétique, de composante H_z, et électrique créés au noyau par les électrons. Nous avons désigné par I et J le spin nucléaire et le moment angulaire total des électrons et par ψ_{el} la fonction d'onde des électrons. En explicitant la relation (1), on sépare habituellement les contributions respectives des électrons $p(l=1)$ et $s(l=0)$ à la constante magnétique : $a = a_p + a_s$.

$$a_p = \frac{2\mu_I\mu_0}{IJ}\left\langle \psi_{el} \left| \sum_i \frac{lz_i}{r_i^3} + \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} s_{z_i} \right| \psi_{el} \right\rangle_{M_J=J},$$

$$a_s = \frac{16\pi}{3}\frac{\mu_I\mu_0}{IJ}\left\langle \psi_{el} \left| \sum_i \delta(\vec{r}_i) s z_i \right| \psi_{el} \right\rangle_{M_J=J}.$$

Les fonctions d'onde électroniques ψ_{el} sont déterminées par la méthode d'interaction de configurations avec, comme orbitales atomiques, des combinaisons linéaires orthogonales d'orbitales de Slater pour les valeurs usuelles des paramètres. La fonction d'onde de ^{14}N comporte deux termes de symétrie ^{4}S correspondant respectivement aux configurations fondamentale $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ et excitée $(1s)^2(2s)(2p)^3(3s)$. La fonction d'onde de ^{17}O comporte cinq termes de symétrie ^{3}P dont deux correspondent respectivement aux configurations fondamentale $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ et excitée $(1s)^2(2s)(2p)^4(3s)$ et trois à la configuration excitée $(1s)^2(2s)^2(2p)^3(3p)$. Nous avons tenu compte égale-

ment de la contribution $a(1s)$ correspondant au mode d'excitation $1s \to 3s$. Cette étude est particulièrement intéressante dans le cas de l'azote ^{14}N, l'interaction de configurations introduite devant rendre compte entièrement de la structure hyperfine magnétique observée.

Les valeurs obtenues pour les constantes magnétiques, avec et sans interaction de configurations, sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Configuration fondamentale.	Interaction de configurations.	Expérience.
^{14}N.....	$a_p = 0$, $a_s = 0$ } $a_0 = 0$	$a_p = 0$, $a_s = 8$, $a(1s) = 0,5$ } $a = +8,5$ Mc/s	(3), (4), (5) $a = +10,451$ Mc/s
Énergie..	$E_0 = -54,279$ u. a.	$E = -54,280$ u. a.	$E^{(2)}_{exp} = -54,627$ u. a.
^{17}O.....	$a_p = -162,4$, $a_s = 0$ } $a_0 = -162,4$ Mc/s	$a_p = -156,34$, $a_s = -8,36$, $a(1s) = -0,3$ } $a = -165$ Mc/s	(6) $a = -218,7$ Mc/s $\pm 0,2$
Énergie..	$E_0 = -74,566$ u. a.	$E = -74,569$ u. a.	$E^{(2)}_{exp} = -75,105$ u. a.

Les valeurs admises pour les moments dipolaires magnétiques nucléaires sont respectivement (7), (8),

$$\mu(^{14}N) = 0,40369\,\mu_N \qquad \text{et} \qquad \mu(^{17}O) = -1,8928\,\mu_N.$$

Alors que les moments magnétiques dipolaires nucléaires sont connus avec une bonne précision par la méthode des résonances nucléaires, les moments quadrupolaires électriques nucléaires, par contre, sont, en général, assez mal connus : le calcul du gradient q du champ électrique créé au noyau par les électrons $\left(q = \left\langle \psi_{el} \middle| \sum_i (3\cos^2\theta_i - 1)/r_i^3 \middle| \psi_{el} \right\rangle_{M_J = J}\right)$ permet de déterminer par la relation (2), à partir de la valeur expérimentale connue de b, le moment nucléaire Q.

Nous obtenons pour ^{17}O, en prenant (6) $b = -10,4$ Mc/s :

1° En ne considérant que la seule configuration fondamentale :

$$Q_0 = -0,0295 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

2° Avec la fonction d'interaction de configurations :

$$Q = -0,0307 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

La valeur proposée par différents auteurs (6), (9) est

$$Q_{exp} = -0,0265 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

Quant au cas de l'azote ^{14}N, l'interaction de configurations considérée ne modifiant pas le caractère à symétrie sphérique $^4S(L = 0)$ de la fonction d'onde électronique, la valeur calculée, avec cette fonction, de la constante

électrique b de structure hyperfine est nulle et l'évaluation du moment quadrupolaire électrique nucléaire $Q(^{14}N)$ à partir de la valeur expérimentale très petite ([5]) de b n'est pas possible.

Un programme de R. K. Nesbet, établi sur calculateur IBM 704 a permis le calcul des fonctions d'onde. Un calcul est actuellement en cours pour étudier d'une part l'influence du choix des paramètres des orbitales atomiques et d'autre part l'effet d'un élargissement de la base des orbitales.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) H. B. G. Casimir, *On the interaction between Atomic Nuclei and electrons*, Teylers Tweede Genootschap, Haarlem, 1936.

([2]) *Tables of C. E. Moore, Atomic energy levels*, N. B. S., U. S. Circ. 467, I, 1949.

([3]) M. A. Heald et R. Beringer, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 645.

([4]) W. W. Holloway Jr et R. Novick, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 367.

([5]) L. W. Anderson, F. M. Pipkin et J. C. Baird, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 87.

([6]) R. A. Kamper, K. R. Lea et C. D. Lustig, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 70 B, 1957, p. 897.

([7]) W. G. Proctor et F. C. Yu, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 20.

([8]) F. Alder et F. C. Yu, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 1067.

([9]) W. J. Stevenson et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 635.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
155, *rue de Sèvres, Paris,* 15e.)

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ. — *Propriétés des opérateurs de collision linéaires. Étude du cas général.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Naze**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les propriétés d'opérateurs de collision linéaires sont étudiées. Toute fonction propre est produit d'une fonction sphérique par une fonction isotrope de la vitesse qui est elle-même fonction propre d'un opérateur linéaire symétrique négatif dont on donne l'expression.

Lorsqu'on applique à l'équation de Boltzmann-Maxwell diverses méthodes de linéarisation, on voit apparaître les opérateurs linéaires suivants :

$$K\varphi \equiv \iint e^{-\beta_1 c_1^2}(\varphi' - \varphi)\sigma \,\underline{dk}\,\underline{dc_1}, \qquad J\varphi \equiv \iint e^{-\beta c_1^2}(\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1)\sigma \,\underline{dk}\,\underline{dc_1}.$$

φ désigne une fonction de la vitesse $\vec{c}$; dans le premier opérateur $\vec{c}_1$ est la vitesse d'une particule incidente, de masse m_1, en général différente de la masse m de la particule cible. On a posé $\beta = m/2kT$, $\beta_1 = m_1/2kT$; $J\varphi$ est relatif à des collisions entre particules identiques, $m = m_1$. φ et φ_1 sont des notations abrégées pour $\varphi(\vec{c})$, $\varphi(\vec{c}_1)$; $\vec{k}$ est un vecteur unitaire dépendant de deux paramètres de choc ψ, ε, σ (produit par $|\vec{c}_1 - \vec{c}|$ de la section différentielle efficace de collision) est fonction de $|\vec{c}_1 - \vec{c}|$ et de $\vec{k}.(\vec{c}_1 - \vec{c})$ pour les modèles usuels. L'accent indique la valeur d'une grandeur moléculaire après le choc

$$(1) \qquad \vec{c}\,' = \vec{c} + 2\frac{m_1}{m+m_1}\vec{k}\left(\vec{k}(\vec{c}_1 - \vec{c})\right), \qquad \vec{c}\,'_1 = \vec{c}_1 + \frac{2m}{m+m_1}\vec{k}\left(\vec{k}(\vec{c} - \vec{c}_1)\right).$$

On se propose d'indiquer un certain nombre de propriétés de K et J. Les démonstrations sont faites pour K et s'étendent aisément pour J.

1. K *est symétrique négatif.* — On définit le produit scalaire de $\varphi(\vec{c})$, $\psi(\vec{c})$ par $\langle \varphi, \psi \rangle = \int e^{-\beta c^2}\varphi\psi \,\underline{dc}$.

La première propriété, soit $\langle K\varphi, \psi \rangle = \langle K\psi, \varphi \rangle$, contenue dans l'étude de Chapman-Cowling [(1), éq. (1)] a été explicitée par T. Kihara (2) puis Delcroix et Salmon (3). La deuxième résulte de la relation suivante [(1), éq. (3)] :

$$(2) \qquad \langle K\varphi, \varphi \rangle = \iiint e^{-\beta c^2 - \beta_1 c_1^2}\varphi(\varphi' - \varphi)\sigma \,\underline{dk}\,\underline{dc}\,\underline{dc_1} = \ldots$$
$$= -\frac{1}{2}\iiint e^{-\beta c^2 - \beta_1 c_1^2}(\varphi' - \varphi)^2\sigma \,\underline{dk}\,\underline{dc}\,\underline{dc_1}.$$

Il en découle que $\langle K\varphi, \varphi \rangle = 0$ si et seulement si $\varphi' - \varphi = 0$ pour tout $\vec{k}$, $\vec{c}_1$, $\vec{c}$, ce qui entraîne $\varphi \equiv 1$ et $K\varphi = 0$ si et seulement si $\varphi \equiv 1$.

2. *Action de* K *sur les fonctions sphériques.* — R désignant une rotation arbitraire de l'espace des vitesses, on définit [3] un opérateur rotation S par $S\varphi(R\vec{c}) \equiv \varphi(\vec{c})$. Posant $\vec{c} = R\vec{u}$, $\vec{c}_1 = R\vec{u}_1$, $\vec{h} = R\vec{k}$ on voit sur (1) que $\vec{c}' = R\vec{u}'$,

$$\sigma(|\vec{c}_1 - \vec{c}|, \vec{h}.(\vec{c}_1 - \vec{c})) = \sigma(|\vec{u}_1 - \vec{u}|, \vec{h}.(\vec{u}_1 - \vec{u})).$$

On vérifie les égalités

$$(3) \qquad SK\varphi(\vec{c}) = K\varphi(\vec{u}) = \iint e^{-\beta_1 u_1^2}(\varphi(\vec{u}') - \varphi(\vec{u}))\sigma\, \underline{dh}\, \underline{du}_1$$

$$= \iint e^{-\beta_1 c_1^2}(S\varphi(\vec{c}') - S\varphi(\vec{c}))\sigma\, dk\, dc_1 = K(S\varphi(\vec{c})).$$

K commute avec tout opérateur S et en particulier avec ρ^2 et ρ_z.

Il admet donc avec eux une base propre commune. Dans tout sous-espace $c = \text{Cte}$, la base commune complète de ρ^2 et de ρ_z est constituée par l'ensemble des fonctions sphériques C_{lm}, S_{lm}, ($C_{lm} + iS_{lm} = P_l^m(\cos\theta)\, e^{lm\theta}$) et d'une façon plus générale, par tout ensemble $y(c)\, Y_{lm}$, $y(c)$ étant une fonction isotrope arbitraire. (Y_{lm} désigne indifféremment C_{lm} ou S_{lm}). Il en résulte que

$$(4) \qquad K(yY_{lm}) = ZY_{lm}$$

y étant une fonction isotrope arbitraire et Z une fonction isotrope dépendant de y et de l. (On démontre qu'elle est indépendante de m.) L'opérateur linéaire qui pour l donné transforme y en Z est

$$(5) \qquad N_l\, y \equiv \int K(yY_{lm})\, Y_{lm}\, p_{lm}^{-1} \sin\theta\, d\theta\, d\varphi,$$

où le coefficient numérique p_{lm} est défini par $\int Y_{lm}^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = p_{lm}$.

Pour que $y\, Y_{lm}$ soit fonction propre de K associée à λ : il faut et il suffit que y soit fonction propre de N_l associée à λ :

$$(6) \qquad N_l\, y = -\lambda y.$$

[il est évident, vu la définition de N_l, que la condition est nécessaire. Il découle de l'égalité (5) et de la propriété (4) qu'elle est suffisante].

3. *Propriétés de* N_l. — On déduit des propriétés (1) de K que N_l est pour tout l symétrique négatif, au sens du produit scalaire

$$(7) \qquad \{y, z\} = \int_0^\infty e^{-\beta c^2} y z c^2\, dc,$$

N_l étant défini négatif pour $l > 0$, et $N_0\, y$ ne s'annulant que si $y \equiv 1$.

Si N_l admet donc pour tout l une suite complète de fonctions propres $y_{ln}(c)$, elles sont orthogonales au sens de (7), λ_{ln} étant positif pour tout $l > 0$, et pour $l = 0$, $n > 0$, en convenant de poser $\lambda_{00} = 0$, $y_{00} \equiv 1$:

$$N_l\, y_{ln} = -\lambda_{ln}\, y_{ln}.$$

4. Les bases $\{y_{ln}\}$, $\{Y_{lm}\}$ étant respectivement complètes pour les sous-espaces des fonctions isotropes, et des fonctions définies sur la sphère, $\{y_{ln} Y_{lm}\}$ est une base complète sur l'espace des fonctions de $\vec{c}$.

K admet donc une suite complète de fonctions propres $y_{ln} Y_{lm}$ orthogonales : $K(y_{ln} Y_{lm}) = -\lambda_{ln} y_{ln} Y_{lm}$.

Ces propriétés s'étendent à J, $J(z_{ln} Y_{lm}) = -\omega_{ln} z_{ln} Y_{lm}$, z_{ln}, ω_{ln} étant fonctions et valeurs propres d'opérateurs construits de façon analogue à 3, à la seule différence qu'on a maintenant $z_{00} \equiv 1$, $z_{01} \equiv (3/2) - \beta c^2$, $z_{10} \equiv 1$, $\omega_{00} = \omega_{01} = \omega_{10} = 0$, $\omega_{ln} > 0$ pour tout autre couple l, n.

Le problème de la détermination de y_{ln}, z_{ln} dépend du modèle d'interaction envisagé. Il n'a été résolu que dans le cas d'une loi en $1/r^5$.

Les résultats obtenus peuvent être étendus aux opérateurs déduits de l'opérateur de Boltzmann au moyen de diverses approximations. On vérifie qu'on retrouve les résultats obtenus directement par Bayet-Delcroix-Denisse [3] en ce qui concerne le cas limite des gaz lorentziens parfaits, le problème de la détermination de y_{ln} ne se posant plus, puisqu'alors

$$N_l y \equiv \nu_l y.$$

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge, 2e édition reprinted, 1958, p. 67.

(2) *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 45.

(3) *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 274.

(4) *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 594.

ACOUSTIQUE. — *Mesure de la vitesse du son dans l'eau en fonction de la température jusqu'à* 300° C *et de la pression jusqu'à* 150 kg/cm². Note (*) de M. **Salomon Elberg**, transmise par M. Louis Néel.

Pour localiser le front d'ébullition dans un réacteur à eau sous pression ou une « boucle » hors pile simulant son comportement thermique, l'auteur qui utilise la méthode des échos d'ultrasons, a été amené à mesurer la vitesse du son dans l'eau jusqu'à une température de 300° C et une pression de 150 kg/cm².

Méthode de mesure. — On utilise les échos successifs créés par réflexion d'une onde ultrasonore pulsée et l'on mesure en fonction de la température et de la pression le temps τ qui sépare le front du premier écho du front du $n^{\text{ième}}$ écho reçu après réflexion sur le fond d'un tube de longueur l, placé dans un autoclave rempli d'eau distillée et désaérée. Cet autoclave est muni de résistances électriques de chauffage ainsi que d'appareils indicateurs et régulateurs de température et de pression qui permettent de connaître la température à $\pm$ 0,1° C entre 0 et 150° C, à $\pm$ 0,2° C entre 150 et 300° C et la pression à $\pm$ 1 %.

La vitesse du son $C_{p,t}$ est donnée par

$$C_{p,t} = \frac{2l_t}{\dfrac{\tau}{n-1}},$$

où l_t est la longueur du tube à la température t et $\tau = \tau_n - \tau_1$ la différence des temps séparant respectivement le $n^{\text{ième}}$ et le premier écho de l'impulsion d'émission.

Les temps τ_1 et τ_n sont mesurés par un chronomètre électronique (stabilité et précision de 10^{-6}) dont le déclenchement est commandé par l'émetteur et l'arrêt par une impulsion électrique en coïncidence avec le début du balayage horizontal retardé d'un oscilloscope d'observation (Tektronix type 545) et avec le front de l'écho désiré.

En raison de la diminution de la netteté du front des échos avec le nombre d'échos n, on atteint une dispersion de valeurs de $\tau/(n-1)$ de l'ordre de 1/2 000 pour $2 < n < 7$. La variation de $C_{p,t}$ sera connue avec la même incertitude.

Résultats. — La figure 1 représente les résultats obtenus.

On atteint à 25° C à pression atmosphérique une célérité de 1494,5 m/s. Les valeurs publiées (1) — elles ne le sont que pour la gamme de température comprise entre 0 et 100° C — après réduction à 25° C s'étagent entre 1 487,5 et 1497,5 m/s. Les vitesses mesurées sont notamment décalées de 2/1000e par défaut par rapport aux résultats récents de W. D. Wilson (2) et M. Greenspan-C. E. Tschiegg (3), garantis à 1/10 000e près.

Compte tenu de ce décalage systématique, la comparaison avec les résultats précédents confirme la dispersion estimée à 0,5/1000e et montre

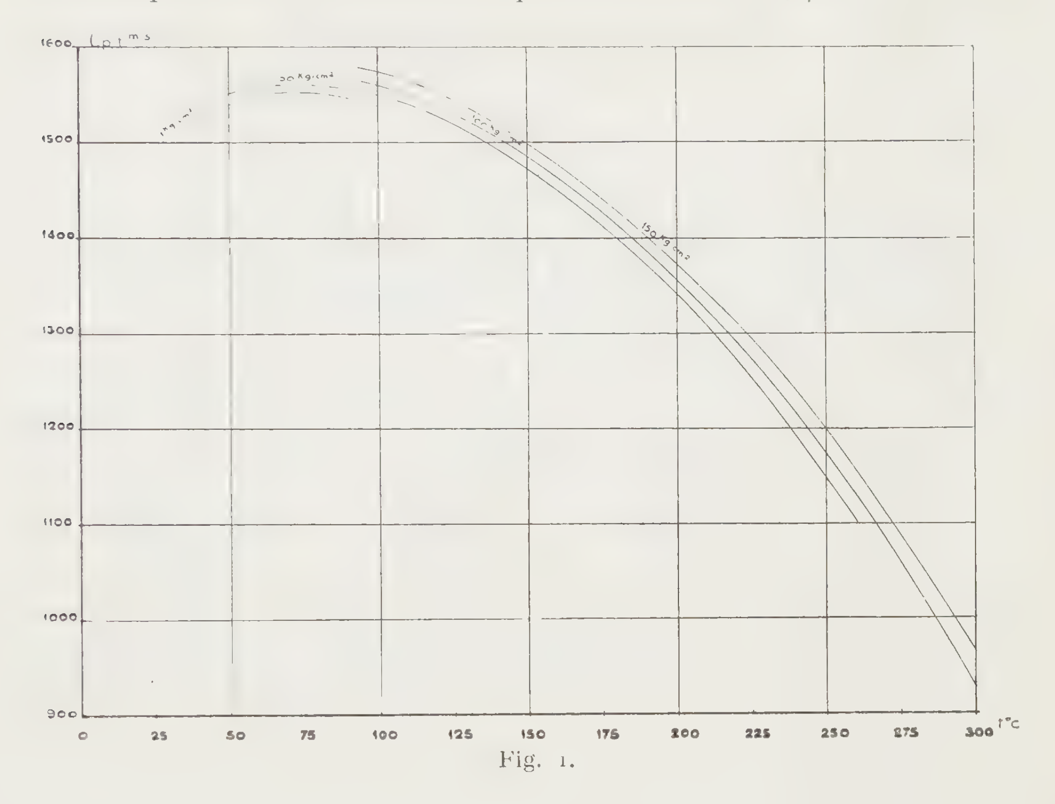


Fig. 1.

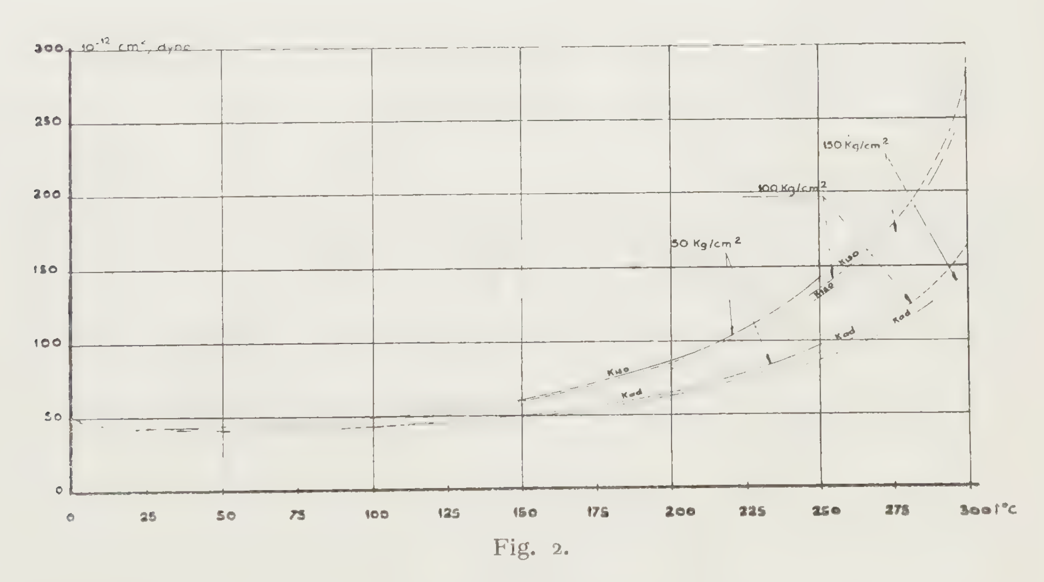


Fig. 2.

que les résultats que nous avons obtenus sont donnés avec une précision relative du même ordre.

On établit pour la plage de température de 100 à 300° C et la gamme de pression de 50 à 150 kg/cm² la loi de variation de la vitesse du son dans

l'eau sous la forme d'un polynome du 4e degré en fonction de la température qui approche à mieux de 1/1000e près les résultats expérimentaux :

$$C_{p,t} = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + A_4 t^4,$$

avec

$$A_i = \sum_{j=0}^{j=2} (\alpha_i)_j p^j,$$

où

t, température en degrés centigrades;

p, pression absolue en kilogrammes par centimètre carré;

$C_{p,t}$, vitesse en mètres par seconde.

Les valeurs des coefficients $(\alpha_i)_j$ sont données dans le tableau ci-dessous :

A_i	$\alpha_{i(j=0)}$	$\alpha_{i(j=1)}$	$\alpha_{i(j=2)}$
A_0	$1,6098.10^{3}$	$-4,964$	$2,630.10^{-2}$
A_1	$-1,1283$	$1,3603.10^{-1}$	$6,971.10^{-5}$
A_2	$1,2562.10^{-2}$	$-1,2771.10^{-3}$	$6,579.10^{-6}$
A_3	$-9,678\ .10^{-5}$	$5,052\ .10^{-6}$	$-2,610.10^{-8}$
A_4	$1,322\ .10^{-8}$	$-7,035\ .10^{-9}$	$3,676.10^{-11}$

On représente sur la figure 2, dans la même gamme de température et de pression, d'une part, les compressibilités adiabatiques de l'eau calculées par la formule

$$k_{ad\,p,t} = \frac{1}{\rho_{p,t} C_{p,t}^2} \qquad (\rho_{p,t} = \text{densité de l'eau})$$

en fonction des résultats expérimentaux, d'autre part, les compressibilités isothermes connues.

On constate la faible influence de la pression.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) Dorsey, *Properties of Water Substance*, Reinhold Publ. Corp.

(2) W. D. Wilson, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 31, no 8, août 1959.

(3) M. Greenspan et C. E. Tschiegg, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 59, no 4, octobre 1957.

(*Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Obtention d'un courant électrique continu à partir d'un jet de vapeur ionisée.* Note (*) de M. **Siegfried Klein**, transmise par M. Francis Perrin.

Une séparation efficace des charges électriques positives et négatives a pu être obtenue à partir des vapeurs ionisées de mercure ou d'autres substances. Sous pression, ces vapeurs ionisées entrent par une tuyère dans une enceinte de détente, munie de plusieurs électrodes, dans laquelle un vide de 10^{-3} mm Hg a été réalisé. Ce fluide composé de molécules, d'ions et d'électrons traversant les électrodes, diffuse de façon inégale et une f. é. m. prend naissance entre les électrodes.

Nous avons pu mettre en évidence une importante séparation des charges électriques positives et négatives dans un jet de vapeur ionisée, métallique ou non, cette séparation des charges étant obtenue sans application d'un champ magnétique ou électrique au voisinage des électrodes qui les recueillent.

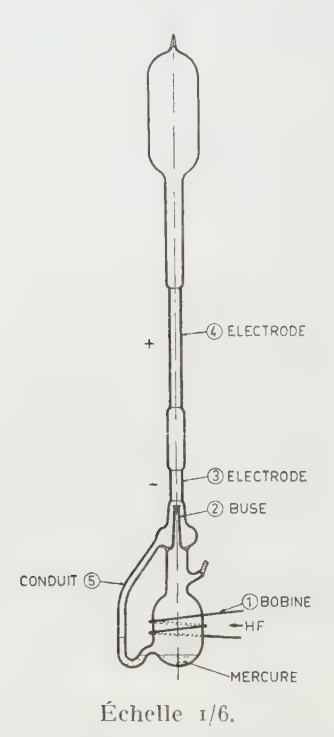
Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure dans le cas où la vapeur utilisée est celle du mercure. Il est constitué par un appareil en verre dont la base forme un réservoir dans lequel se trouve une certaine quantité de mercure. Ce réservoir comporte à sa partie supérieure une buse (2) et un conduit (5) reliant la partie supérieure du réservoir à sa base; il se prolonge vers le haut par un cylindre également en verre, muni de deux électrodes métalliques. La partie inférieure de ce réservoir est entourée d'une bobine parcourue par un courant haute fréquence de 40 Mc/s, destiné à ioniser les vapeurs de mercure. Avant opération, on fait le vide au-dessus du mercure; ainsi une pression de 10^{-3} mm Hg est réalisée dans l'appareil.

Pour faire fonctionner l'appareil, on porte le mercure à l'aide de la veilleuse d'un bec Bunsen à quelques centaines de degrés centigrades. Par suite de cet échauffement, la pression des vapeurs de mercure dans le réservoir monte à plusieurs centimètres de mercure et un jet puissant ayant un débit d'environ 0,1 g/s de ces vapeurs, ionisées par le courant haute fréquence, traverse la buse et les électrodes (3) et (4). Ces vapeurs se condensent dans la partie supérieure de l'appareil dans laquelle règne un vide de l'ordre de 10^{-2} mm Hg. Le mercure condensé redescend ensuite à travers le conduit (5) dans la base du réservoir.

L'expérience montre qu'il se crée entre les électrodes (3) et (4) une f. é. m. continue voisine de 10 V. La caractéristique de la tension aux bornes en fonction du débit est celle d'une pile ayant dans le cas le plus favorable une résistance interne d'une quinzaine d'ohms. La valeur de cette f. é. m. est dans de larges limites indépendante de la puissance H. F. absorbée par le processus d'ionisation de la vapeur de mercure. En agissant sur le degré d'ionisation de la vapeur de mercure, cette puissance H. F. modifie

par contre l'intensité du courant continu collecté entre les électrodes (3) et (4). L'intensité de ce courant dépend en outre du débit du fluide ionisé à travers la buse : pour un débit nul elle part de zéro et croît rapidement avec le débit; elle passe par un maximum et redécroît ensuite, le débit continuant à croître. Ce fait est important à signaler, car il démontre que pour un degré d'ionisation même faible des vapeurs, on peut obtenir des courants relativement intenses.

Il est à remarquer que la puissance H. F. absorbée croît également avec le débit de vapeur.



Échelle 1/6.

Il importe d'attirer ici l'attention sur le fait que l'électrode (3) se trouvant à proximité de la buse est toujours négative par rapport à l'électrode (4).

Si l'on dispose plus de deux électrodes sur le trajet des vapeurs, la f. é. m. entre deux électrodes successives est toujours de 10 V. Un appareil réalisé avec trois électrodes donne par conséquent une f. é. m. de 20 V. Tout se passe comme si deux générateurs électriques semblables étaient branchés en série.

Un refroidissement même léger de l'électrode (4) facilite la condensation des vapeurs ionisées et influe favorablement sur l'intensité du courant qu'on peut obtenir. Toutes choses égales par ailleurs, si l'électrode (3) est à 350° C et l'électrode (4) à 80° C, la f. é. m. est de 10 V et la résistance interne de 15 Ω, comme nous l'avons déjà dit. Si, par contre, l'électrode (3) est à 350° C et l'électrode (4) à 150° C, la f. é. m. reste inchangée et la résistance interne du générateur s'élève à une trentaine d'ohms.

L'explication du phénomène qui engendre cette séparation des charges électriques dans les conditions décrites ne peut être donnée de façon précise dans l'état actuel des travaux. Nous pensons cependant que la séparation est due au fait que le fluide formé de molécules, d'ions et d'électrons, en traversant la buse à une vitesse élevée et en pénétrant ensuite dans une zone de faible pression, diffuse de façon inégale; les électrons plus mobiles, atteignent plus rapidement la première électrode (3) et les ions et gouttelettes, en raison de leur masse plus importante, sont entraînés plus loin et se condensent sur l'électrode (4). Le fait qu'un léger abaissement de température de l'électrode (4) qui facilite la condensation des vapeurs de mercure, agit avantageusement sur l'intensité du courant mesuré, semble confirmer cette hypothèse.

Nous avons répété la même expérience en utilisant de l'eau à la place du mercure. Nous avons ainsi obtenu une différence de potentiel de 90 V au lieu de 10 V, mais la résistance intérieure de la source de tension obtenue est considérablement plus élevée. Il semble d'ailleurs qu'il y ait une relation entre les f. é. m. des sources de tension de ce type et leurs résistances internes.

Pour être sûr que le champ H. F. d'ionisation n'a pas d'influence sur la séparation des charges observées, influence qui aurait encore pu subsister malgré toutes les précautions prises, nous avons répété cette expérience avec un dispositif identique, mais cette fois en quartz, dans lequel le mercure a été remplacé par du césium dont l'ionisation a pu être effectuée à l'aide d'une puissante source de lumière ultraviolette. Qualitativement, nous avons pu observer dans ce cas les mêmes phénomènes.

Nous pensons qu'un tel dispositif pourrait servir de convertisseur d'énergie thermique en électricité, étant donné que l'ionisation des vapeurs de césium ou d'autres substances peut être obtenue thermiquement, par exemple par contact de ces vapeurs avec une surface à haute température.

Rendement de conversion. — Pour déterminer le rendement thermique de ce genre d'appareil, nous avons utilisé une source d'énergie de haute fréquence qui produisait à la fois le chauffage du mercure liquide par courant de Foucault et l'ionisation du gaz et nous avons trouvé jusqu'ici, dans le cas le plus favorable, un rendement de l'ordre de 12 %.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

FERROÉLECTRICITÉ. — *Propriétés diélectriques de céramiques au titanate de baryum entre* 50 kHz *et* 25 MHz. Note (*) de MM. **Georges Déjardin**, **Guy Mesnard** et **Dane Vasilescu**, transmise par M. Louis Néel.

Les variations observées pour la constante diélectrique et l'angle de pertes s'expliquent par l'intervention d'effets de résonance électromécanique, de relaxation et d'hystérésis.

Nous avons déterminé la constante diélectrique ε et l'angle de pertes δ de céramiques au titanate de baryum soumises à l'action d'une tension alternative superposée à une tension continue réglable. D'après quelques travaux antérieurs, l'influence de la fréquence se manifesterait surtout à partir d'un millier de mégahertz ([1]), dans une zone de relaxation diélectrique attribuée parfois à l'inertie des déplacements des parois de domaines. Or, ce qu'on sait maintenant de l'évolution des domaines de monocristaux conduit à penser que des effets de relaxation doivent être observés à des fréquences beaucoup plus faibles. Laissant de côté le cas des très hautes fréquences, nous avons donc étudié le comportement des céramiques (disques métallisés sur les faces planes) entre 50 kHz et 25 MHz, en vue de compléter et de préciser des mesures déjà anciennes effectuées par Roberts ([2]) dans cet intervalle.

Les résultats obtenus font apparaître des variations très importantes de ε et de $\operatorname{tg} \delta$ au voisinage *immédiat* des premières résonances électromécaniques, qui sont très aiguës et bien séparées. Indépendamment de ces variations localisées, on n'observe pas le déclin *prévu* de ε à fréquence croissante. On doit en conclure que, du point de vue de l'établissement et des changements de la polarisation, les monocristaux diffèrent sensiblement des céramiques. Pour celles-ci, on peut supposer que chaque grain ne forme qu'un seul domaine, ou encore que les tensions internes influent sur l'ampleur et l'inertie de l'évolution des domaines.

Nous indiquerons tout d'abord de quelle manière la constante diélectrique varie avec la fréquence. Lorsqu'on franchit les premières résonances, ε diminue de quelques centièmes en valeur relative, en passant d'un palier à un autre. Il s'agit d'un effet prévisible, dont l'origine est purement électromécanique, sans changement de la polarisarion intrinsèque. On observe ensuite, à partir d'environ 2 MHz avec nos échantillons, une *augmentation* de ε, qui est d'ailleurs loin d'être régulière. Une certaine stabilisation (parfois même une diminution de ε) apparaît au-delà d'une quinzaine de mégahertz. La constante diélectrique doit augmenter si, à fréquence croissante, on s'approche d'une résonance quelconque; d'autre part, vers les fréquences élevées, les résonances électromécaniques tendent à empiéter les unes sur les autres, en devenant de plus en plus étalées et

moins distinctes. On est donc conduit à leur attribuer l'accroissement de ε, ainsi que les irrégularités observées en suivant cet accroissement.

Les résultats relatifs aux pertes sont encore plus significatifs. En dehors des premières résonances, l'angle δ *augmente assez régulièrement* avec la fréquence. Cependant, à partir d'une dizaine de mégahertz, la variation devient moins régulière et une décroissance commence souvent à se manifester. Les résonances électromécaniques, qui paraissent responsables de l'accroissement de ε entre 2 et 15 MHz, peuvent effectivement donner lieu, dans cet intervalle, à l'accentuation des pertes qui caractérise toute résonance. Mais l'augmentation essentielle, observée dès les basses fréquences, rappelle celle qui se produirait bien en dessous d'une fréquence de relaxation diélectrique. En effet, on trouve qu'une relation du type $\operatorname{tg}\delta = f/f_r$ est très grossièrement vérifiée, avec une fréquence de relaxation f_r de quelques dizaines de mégahertz. Bien qu'une valeur de cet ordre paraisse faible, on prévoit ainsi l'existence d'une zone de relaxation diélectrique. Mais l'intervention de l'hystérésis dans les pertes ne permet pas de procéder à une analyse plus rigoureuse.

L'influence de la fréquence de la tension alternative dépend de la tension continue appliquée qui, réciproquement, n'agit pas de la même manière à toutes les fréquences. En ce qui concerne les pertes, par exemple, on peut s'attendre à une diminution de $\operatorname{tg}\delta$ lorsqu'on s'écarte du champ coercitif. Or, on constate qu'il en est bien ainsi, en général, pour les fréquences assez basses, mais que l'inverse se produit souvent aux fréquences plus élevées. Un tel comportement s'explique si l'on admet, du moins pour les fréquences les plus faibles, une contribution prépondérante de l'hystérésis aux pertes, celles-ci devant alors diminuer quand on se rapproche de la saturation. Par contre, en haute fréquence, il est normal que les pertes, si elles sont dues surtout à la relaxation, soient plus importantes avec une polarisation intense. Dans ces conditions, le couplage électromécanique serait d'ailleurs renforcé et les résonances deviendraient plus nettes. Aux fréquences intermédiaires, pour lesquelles l'influence de la tension continue est plus complexe, les diverses contributions interviendraient probablement à des degré comparables.

L'existence de couches « de charge d'espace », reconnue par plusieurs auteurs dans les monocristaux de titanate de baryum, serait peut-être à envisager avec les céramiques. Il pourrait en résulter une interprétation plus précise des faits observés.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. von Hippel, *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 221.
(2) S. Roberts, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 890.

MAGNÉTISME. — *Sur les lois de l'augmentation irréversible d'aimantation produite par des cycles thermiques.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le domaine de Rayleigh, la variation irréversible de l'aimantation due à l'échauffement ou au refroidissement, sur la courbe de première aimantation, est proportionnelle à la valeur de l'aimantation et à l'amplitude de la variation de température.

Ainsi que nous l'avons montré, dans une Note antérieure ([1]), on observe toujours sur la courbe de première aimantation une augmentation d'aimantation due à la variation de la température de l'échantillon quel que soit le sens de cette variation. Si la température T_a est inférieure à la température T_b, en désignant par $X(T_a\,T_b)$ l'effet de l'échauffement et par $X(T_b T_a)$ l'effet du refroidissement, nous obtenons

$$(1) \qquad X(T_a T_b) = J(\underline{T_a} T_b) - J(\underline{T_a T_b}),$$

$$(2) \qquad X(T_b T_a) = J(T_b T_a) - J(\underline{T_b T_a}),$$

$$(3) \qquad X(T_a T_b) = J(\underline{T_b T_a} T_b) - J(\underline{T_b T_a T_b}), \qquad \ldots .$$

où nous représentons d'une manière générale par $J(\underline{T_a\,T_b\,T_c\,\ldots}\,T_e)$ une valeur d'aimantation à la température T_e, les températures soulignées représentant les températures successives de l'échantillon avant l'application d'un champ magnétique, la première température indiquée étant toujours celle de la désaimantation. Par exemple $J(\underline{T_b,\,T_a},\,T_b)$ correspond au processus suivant : désaimantation à la température T_b, refroidissement à T_a, puis application du champ magnétique et réchauffement à T_b dans ce même champ, tandis que $J(\underline{T_b\,T_a\,T_b})$ représente l'aimantation isotherme obtenue en appliquant le champ à la température T_b, après que, dans un champ nul, l'échantillon ait été désaimanté à T_b, refroidi à T_a, et finalement ramené à la température T_b.

Lorsqu'on trace les valeurs de X en fonction de la valeur moyenne de l'aimantation obtenue avant variation de la température sous champ et de l'aimantation correspondant au deuxième terme de la différence définissant X, on obtient des droites correspondant chacune à une valeur déterminée de la différence $T_b - T_a$. Sur la figure 1, nous avons représenté des résultats correspondant à la formule (3), pour un acier mi-doux (H_c = 16 Oe) : en abscisse on a porté

$$\frac{1}{2} J(\underline{T_b,\,T_a}) + \frac{1}{2} J(\underline{T_b,\,T_a,\,T_b}).$$

La figure 2 donne les valeurs de $X(T_a\,T_b)$ ou $X(T_b\,T_a)$ en fonction de la différence $T_b - T_a$: on remarque encore que les points sont alignés sur la même droite, qu'il s'agisse d'un refroidissement ou un échauffement.

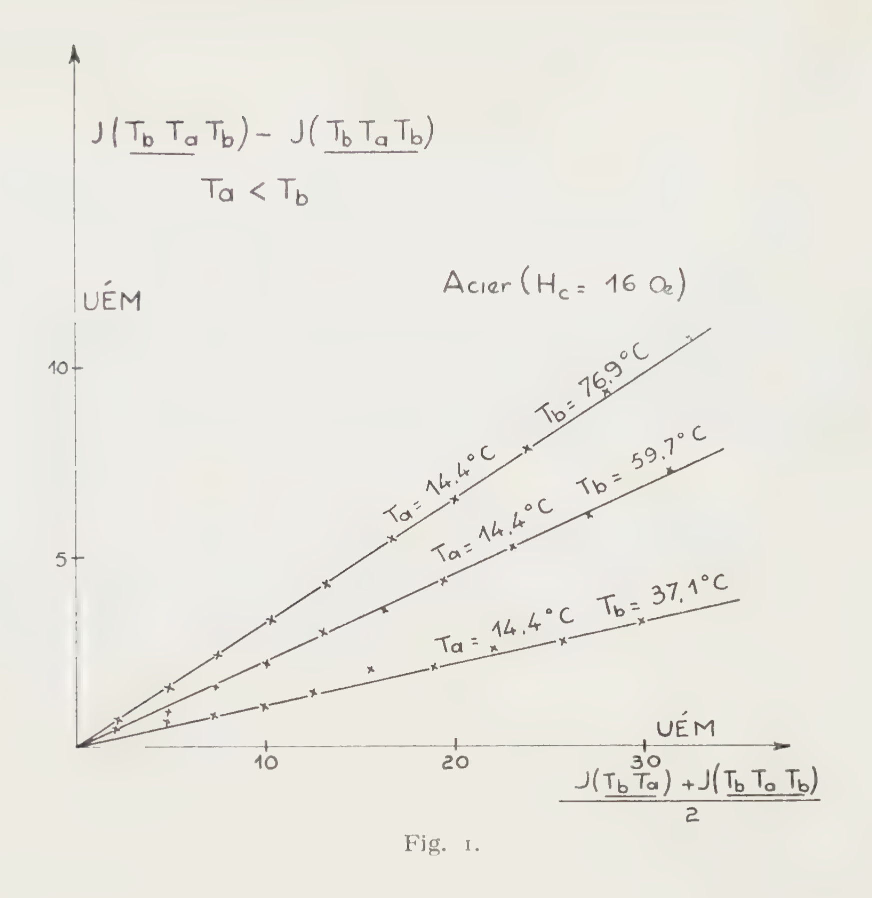

J(Tb Ta Tb) − J(Tb Ta Tb)
Ta < Tb
UÉM
Acier (Hc = 16 Oe)
10
5
Tb = 76,9°C
Ta = 14,4°C
Tb = 59,7°C
Ta = 14,4°C
Tb = 37,1°C
Ta = 14,4°C
UÉM
10
20
30
J(Tb Ta) + J(Tb Ta Tb)
2

Fig. 1.

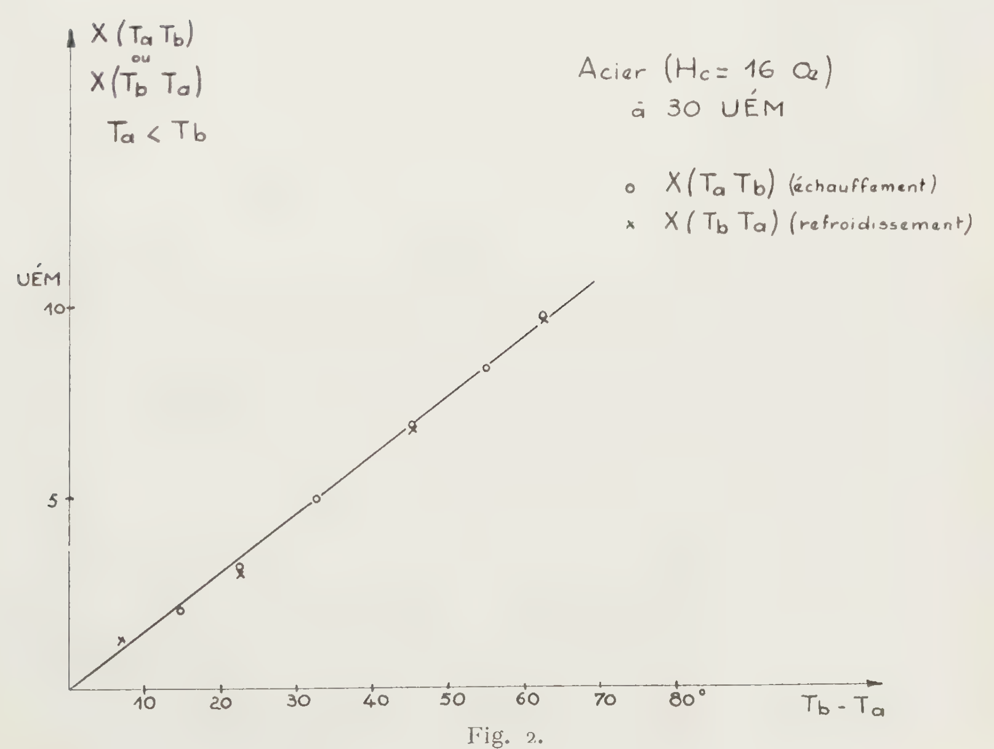

X (Ta Tb)
ou
X (Tb Ta)
Ta < Tb
Acier (Hc = 16 Oe)
à 30 UÉM
o X (Ta Tb) (échauffement)
x X (Tb Ta) (refroidissement)
UÉM
10
5
10
20
30
40
50
60
70
80°
Tb - Ta

Fig. 2.

Par conséquent, compte tenu de la proportionnalité à l'aimantation observée sur la figure 1, $X(T_a T_b)$ et $X(T_b T_a)$ peuvent se représenter par la formule suivante :

$$X(T_a T_b) = X(T_a T_a) = k_x JT, \tag{4}$$

où l'on désigne par T la différence entre les deux températures T_a et T_b et par k_x une constante.

D'après des résultats expérimentaux sur un acier mi-doux ($H_c =$, 16 Oe), nous avons obtenu : $k_x = 5{,}1.10^{-3}$. Après un traitement sous hydrogène à 1 000° C, le même échantillon a son champ coercitif divisé environ par 10 ($H_c = 1{,}54$ Oe) et l'on a $k_x = 2{,}2.10^{-3}$; dans ce cas l'amplitude du phénomène diminue seulement à peu près de moitié.

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Mesure du temps de relaxation T_1 par modulation du champ radiofréquence H_1 et détection de la variation d'aimantation selon le champ directeur.* Note (*) de MM. **Jacques Hervé** et **Jacques Pescia**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Si l'on sature la résonance en appliquant un champ radiofréquence H_1 suffisamment intense, une variation de l'amplitude de H_1 produira une variation du facteur de saturation ; il en résultera une variation de la composante M_z de l'aimantation, selon le champ directeur. On pourra donc recueillir, dans une bobine d'axe Oz située au voisinage de l'échantillon, un signal proportionnel à dM_z/dt.

Whitefield et Redfield ont fait une expérience dans ce sens [1] en modulant le champ H_1 en amplitude à 280 c/s. Nous proposons ici de moduler à une fréquence beaucoup plus grande, dépassant l'inverse des temps de relaxation (10 MHz environ dans la pratique). Dans ces conditions le signal induit dans la bobine subira une nette variation.

La présente Note a pour but de montrer que l'étude de cette variation permet la mesure du temps de relaxation T_1. Nous donnerons la marche à suivre pour déterminer T_1 dans les différents cas de détection possibles.

2. Nous ferons le calcul dans le formalisme de Bloembergen, Purcell et Pound [2] pour des spins 1/2. Si l'on appelle n la différence de populations entre les deux états et n_0 la valeur de n à l'équilibre thermique, on sait qu'on a, en l'absence de champ radiofréquence :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}.$$

En présence d'un champ radiofréquence l'équation précédente devient

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2nP, \tag{1}$$

où P est la probabilité de transition par unité de temps, d'un niveau à l'autre sous l'influence du champ radiofréquence : $P = (1/4)\gamma^2 H_1^2 g(\nu)$ où $g(\nu)$ est la fonction de forme de la raie. Si l'on est à la résonance $(2\pi\nu = \gamma H)$, $g(\nu) = (1/2) T_2$ et l'équation (1) devient

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{T_1}[1 + T_1 T_2 \gamma^2 H_1^2] = \frac{n_0}{T_1}. \tag{2}$$

Supposons que la puissance H. F., et par conséquent H_1^2, soient modulés sinusoïdalement : $T_1 T_2 \gamma^2 H_1^2 = a + b\cos\omega t$.

Effectuons le changement de variables suivant

$$x = \omega t; \qquad \alpha = \frac{1 + a}{\omega T_1}; \qquad \beta = \frac{b}{\omega T_1}; \qquad \gamma = \frac{n_0}{\omega T_1}.$$

L'équation (1) devient alors

$$\frac{dn}{dt} + n(\alpha + \beta \cos x) = \gamma. \tag{3}$$

Cette équation s'intègre par deux quadratures, ce qui donne

$$n = \gamma\, e^{-(\alpha x + \beta \sin x)} \left[\lambda + \int_0^x e^{(\alpha u + \beta \sin u)}\, du \right]. \tag{4}$$

où λ est une constante d'intégration. Le régime stationnaire s'obtiendra en déterminant λ par la condition $n(x) = n(x + 2\pi)$. On trouve

$$\lambda = \frac{\int_0^{2\pi} e^{(\alpha u + \beta \sin u)}\, du}{e^{2\pi\alpha} - 1}.$$

3. Dans la pratique, nous aurons à moduler le champ hyperfréquence avec une fréquence de modulation de l'ordre de 10 MHz. Le taux de modulation réalisable sera toujours petit. Nous effectuerons donc une résolution plus complète de l'équation (3) dans ces conditions, ce qui revient à faire les approximations suivantes : $\beta/\alpha \ll 1$ soit $b \ll (1 + a)$.

On peut alors poser $n = (\gamma/\alpha) + \varepsilon(x)$ et négliger le produit $\varepsilon\beta$:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} + \alpha\varepsilon = -\frac{\gamma\beta}{\alpha} \cos x. \tag{5}$$

En intégrant et en repassant aux paramètres et aux variables originaux on trouve :

— un régime transitoire de constante de temps $T_1/(1 + a)$;

— et un régime stationnaire donné par l'équation

$$n = \frac{n_0}{1 + a} + \frac{n_0 b}{1 + a} \frac{\omega T_1}{(\omega T_1)^2 + (1 + a)^2} \left[\sin \omega t - \frac{1 + a}{\omega T_1} \cos \omega t \right]. \tag{6}$$

4. L'amplitude du signal induit dans la bobine pick-up est proportionnelle à dn/dt. Si ce signal subit une détection ordinaire, on mesurera l'amplitude de dn/dt. Avec une détection synchrone on pourra mesurer soit la composante de dn/dt en phase avec la modulation, soit la composante en quadrature. Nous allons examiner dans ces trois cas, la variation du signal en fonction de ω.

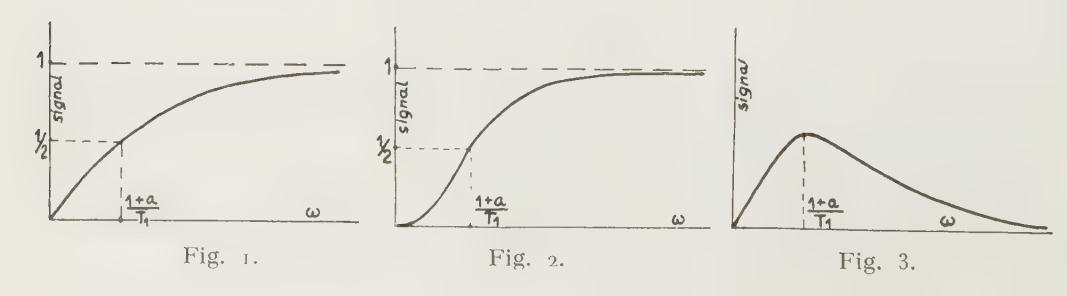


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

1° *Détection de l'amplitude.* — Le signal est proportionnel à

$$\frac{\omega T_1}{\sqrt{(1+a)^2+(\omega T_1)^2}}.$$

La courbe représentative est tracée sur la figure 1. Le point d'ordonnée égale à la moitié de celle de l'asymptote, a pour abscisse $(1+a)/T_1$.

2° *Détection de la composante en phase.* — Elle est proportionnelle à

$$\frac{\omega T_1^2}{(1+a)^2+(\omega T_1)^2}.$$

La courbe représentative de cette fonction de ω est tracée sur la figure 2. Le point d'ordonnée égale à la moitié de celle de l'asymptote, a pour abscisse $(1+a)/T_1$.

3° *Détection de la composante en quadrature.* — Celle-ci est proportionnelle à

$$\frac{\omega T_1}{(1+a)^2+(\omega T_1)^2}.$$

La courbe représentative de la figure 3, montre que cette fois le sommet de la courbe (aisément repérable) a l'abscisse $(1+a)/T_1$. On voit que la quantité $(1+a)/T_1$ peut être déduite de l'une quelconque des courbes des figures 1, 2 et 3. On recommencera la mesure pour d'autres valeurs du champ H_1 et l'on obtiendra $1/T_1$ par extrapolation pour $a = 0$. Ceci ne nécessite que des mesures relatives de H_1 (par exemple avec un atténuateur calibré).

5. Nous avons donc démontré qu'il était possible de mesurer T_1 par cette méthode de modulation, sans avoir à faire de mesure absolue du champ radiofréquence H_1. C'est là un point qui nous semble important car l'imprécision de la méthode classique (par saturation de χ'') provient en fait de cette mesure absolue.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) WHITEFIELD et REDFIELD, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 918.

(2) BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND, 73, 1948, p. 679.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *L'influence du champ directeur sur la largeur de raie du diphényl-picryl-hydrasyl en poudre.* Note (*) de M. **You Hing Tchao**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Introduction. — On tend aujourd'hui à considérer le diphényl-picryl-hyrosyl (DPPH) comme une substance étalon pour la résonance magnétique; il y a donc intérêt à connaître avec précision sa largeur de raie; or cette largeur dépend de la préparation du produit et de la fréquence du spectrographe. L'influence de la préparation a été étudiée par Lothe et Eia [1]. Ici j'ai étudié l'influence de la fréquence, autrement dit du champ directeur, sur un échantillon cristallisé dans le benzène.

On sait que les monocristaux de DPPH ont un g fortement anisotrope; les travaux de G. Berthet [2] ont montré que l'anisotropie des cycles benzéniques crée un champ moléculaire supplémentaire qui vaut approximativement :

$$\frac{\chi_d H}{N r^3}, \qquad (1)$$

où χ_d, susceptibilité diamagnétique moléculaire moyenne $= 200.10^{-6}$ [obtenue par Selwood [3] par une mesure directe de la susceptibilité diamagnétique moléculaire moyenne de l'hydrazine]; H, champ directeur; N, nombre d'Avogadro; r, distance de l'électron à un dipôle équivalent à la molécule.

L'action de ce champ explique bien en ordre de grandeur, l'anisotropie du déplacement du sommet et l'élargissement de la raie de résonance des monocristaux de DPPH lorsqu'on modifie l'orientation de l'axe des cycles benzéniques par rapport à un champ directeur externe bien déterminé. Pour utiliser le DPPH comme étalon, on a avantage à utiliser une poudre pour que le facteur g_{moy} ait une valeur bien définie, indépendante de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique. L'anisotropie du g du monocristal ne se traduit plus alors que par un élargissement de la raie de la poudre. On peut donc s'attendre à un élargissement de la raie de la poudre quand on augmente le champ directeur H.

2. Expériences. — A. *Méthode.* — Pour éviter toute erreur dans la détermination des largeurs de raie due aux changements de montage nécessaires pour différentes fréquences, j'ai pris les précautions suivantes : j'ai toujours utilisé la même poudre de DPPH et la même quantité, en bref le même échantillon dans toutes les expériences, ceci afin d'éviter des différences de largeur entre les différents DPPH.

En fait la largeur de raie peut varier entre 2,5 et 6 Oe (à 9 400 MHz) suivant le degré de pureté du DPPH. Le champ de balayage de chaque

expérience est déterminé en faisant varier la fréquence du spectrographe de façon que le sommet de la raie se situe à une extrémité puis à l'autre extrémité du balayage. Ces fréquences de résonance sont mesurées par un fréquencemètre hétérodyne.

B. *Montage.* — Pour 12 MHz $< \nu <$ 64 MHz, j'ai réalisé un spectromètre radiofréquence, qui consiste en un oscillateur autodyne et deux paires de bobines d'Helmholtz; l'une crée le champ continu, l'autre le champ alternatif de balayage à 50 p/s.

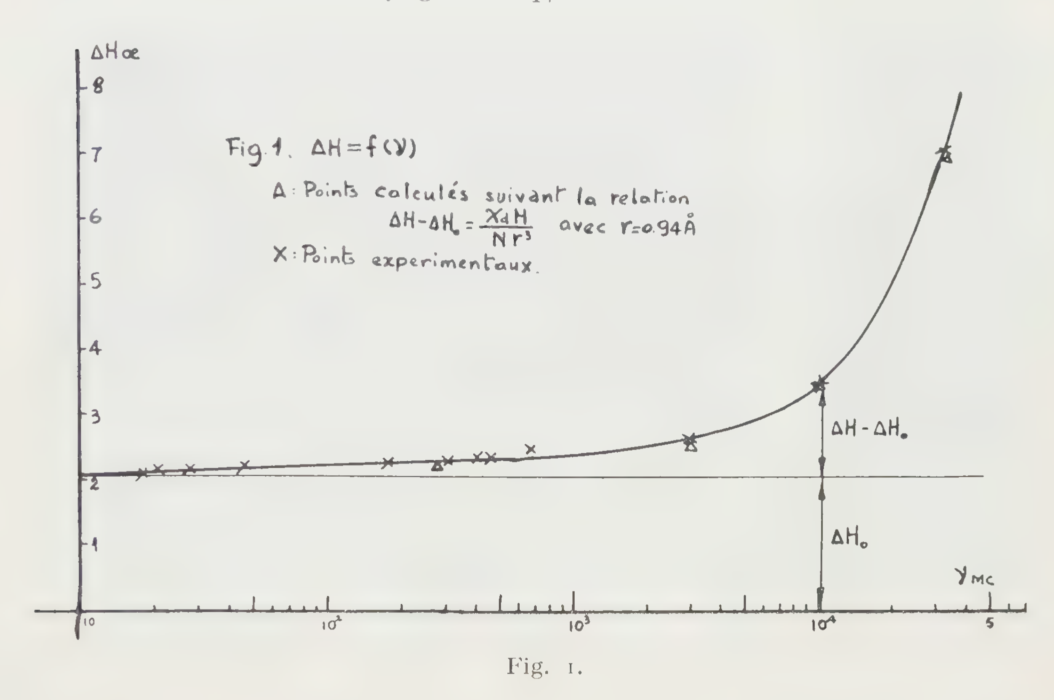


Fig. 1.

Pour 280 $< \nu <$ 662 MHz, j'ai réalisé un spectromètre U. H. F. comportant un générateur U. H. F. (Ferisol, type OS 101 de 100 mW) et une cavité cylindrique reliée au générateur par une ligne adaptatrice d'impédance. L'excitation de la cavité et la détection sont assurées par des boucles de couplage. Pour les fréquences ν = 3 000 MHz, ν = 9 400 MHz et ν = 33 500 MHz, j'ai réalisé des spectromètres hyperfréquences classiques correspondant à ces fréquences [2].

3. Résultats obtenus et discussion. — Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1; on voit que la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance électronique de la poudre de DPPH augmente progressivement avec la fréquence.

En fait dans le domaine des bas champs, le champ supplémentaire que crée l'anisotropie diamagnétique des cycles benzéniques est faible; l'anisotropie de g est donc faible, ce qui explique que la raie de résonance est plus étroite (pour ν = 28,3 MHz, ΔH = 2,17 Oe). Par contre dans le domaine des champs forts, l'effet de l'anisotropie diamagnétique des

cycles benzéniques devient fort, l'anisotropie de g augmente et la raie s'élargit (pour $\nu = 9\,400$ MHz, $\Delta H = 3{,}45$ Oe, pour $\nu = 33\,500$ MHz, $\Delta H = 7{,}1$ Oe) (*fig.* 2).

En extrapolant nos résultats pour un champ directeur nul, on trouve une largeur de raie :

$$\Delta H_0 = 2{,}1 \pm 0{,}1 \text{ Oe}.$$

On vérifie que $(\Delta H - \Delta H_0)$ est sensiblement proportionnel à H, en accord

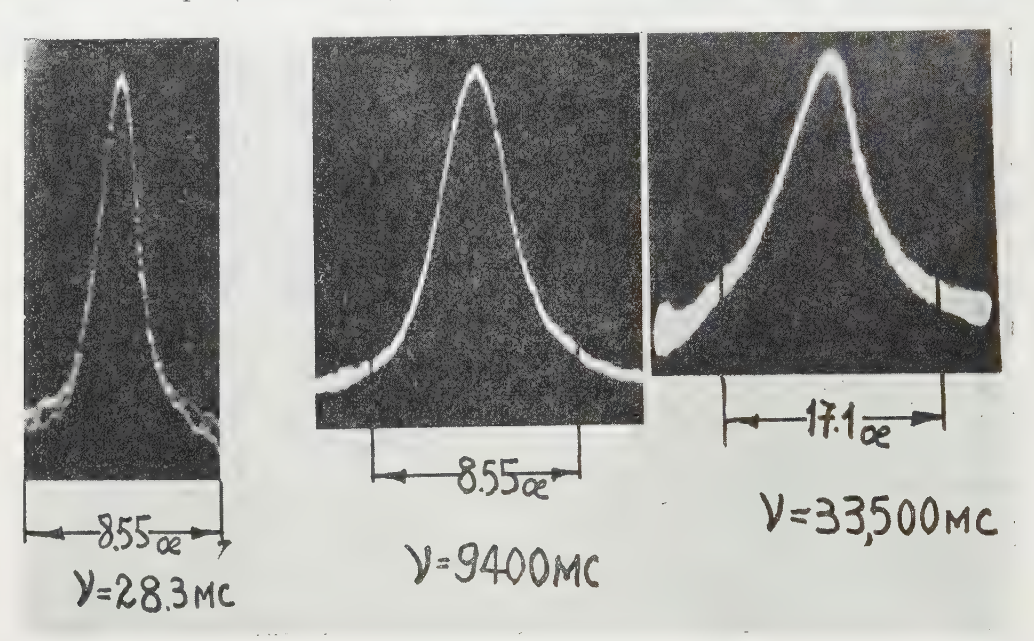


Fig. 2.

avec la relation (1). De mes mesures, on peut déduire la valeur de r, distance moyenne de l'électron au dipôle équivalent à la molécule. Le calcul donne : $r = 0{,}94$ Å.

De plus pour un champ de 12 000 gauss, on voit que le champ supplémentaire que crée l'anisotropie du cycle benzénique est deux fois plus grand que ΔH_0; ainsi il peut être déterminé avec une assez bonne précision.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) P. J. Lothe et G. Eia, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1525.
(2) G. Berthet, *Thèse*, 25 février 1957.
(3) Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1727.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Description des installations d'une station d'enregistrement des variations très rapides du champ magnétique terrestre.* Note (*) de M. **Hugo Fournier**, présentée par M. André Danjon.

La station, qui dépend du Centre d'Études Géophysiques, est équipée de magnétomètres d'induction à barres de mu-métal. Une amplification électronique à très faible bruit de fond permet d'atteindre une sensibilité exceptionnelle qui, pour les variations de période 4,5 s, atteint 1/2 000e de γ par millimètre d'inscription. Trois bandes passantes suffisent à couvrir l'intervalle de périodes allant de 0,025 à 30 s. L'étalonnage s'effectue dans un champ magnétique auxiliaire, particulièrement uniforme, d'amplitude connue et de période variable à volonté.

Sous le nom de variations « rapides » du champ magnétique ou du champ tellurique, les géophysiciens désignent la région du spectre dont les périodes vont de quelques secondes à quelques minutes. Quand on envisage la prospection magnéto-tellurique des structures à proprement parler géologiques [1], c'est-à-dire tant qu'on ne s'intéresse pas aux zones très profondes de l'Ecorce terrestre, le spectre vraiment utile ne va que de quelques centièmes de seconde à quelques secondes. C'est à cette partie du spectre que je réserverai le nom de variations « très rapides ».

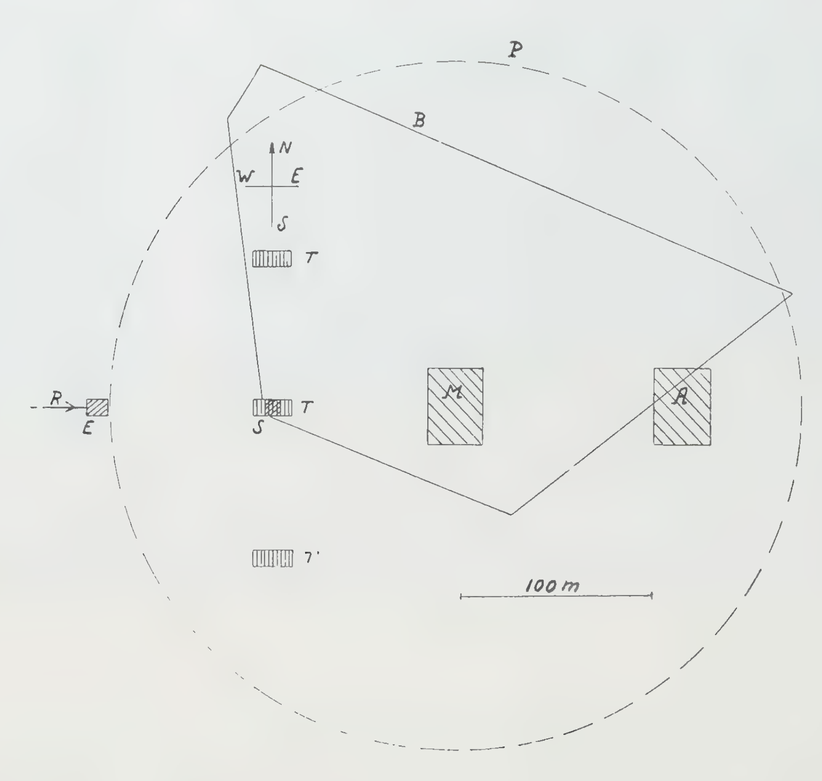
Bien que relativement récente, l'étude des variations « rapides » est actuellement classique. Celle des variations « très rapides » est beaucoup plus délicate, l'amplitude naturelle de ces dernières est en effet beaucoup plus petite. Par ailleurs, les galvanomètres ou oscillographes d'enregistrement, dont les périodes vont être bien plus courtes, seront par conséquent bien moins sensibles. Une amplification électronique poussée deviendra donc indispensable.

Dans ces conditions, il n'était guère indiqué de vouloir construire d'emblée un appareillage industriel mobile, robuste et bien adapté aux exigences de la prospection. C'est dans une station fixe, disposant de larges moyens, que devait d'abord être mis au point l'appareillage et que devaient être étudiés systématiquement, dans cette bande de périodes, l'allure et l'ordre de grandeur des variations magnétiques et telluriques naturelles.

C'est dans le cadre du programme de recherches du Centre d'Études Géophysiques du C. N. R. S. que l'installation a pu prendre forme et se développer à la Station Géophysique du Nivernais. La disposition des appareils, figurée ci-contre, nécessite une superficie d'une dizaine d'hectares.

Il n'est pas difficile d'associer un magnétomètre à induction, un amplificateur et un enregistreur. C'est beaucoup plus malaisé de savoir ce que représentent exactement les tracés obtenus, et même de pouvoir affirmer qu'on a vraiment enregistré le phénomène naturel. Je me suis donc imposé la règle stricte de toujours enregistrer simultanément avec deux appareillages, rigoureusement identiques mais entièrement distincts.

Le spectre des périodes et le niveau du phénomène sont à peu près ceux auxquels on a affaire en matière d'électroencéphalographie. C'est ainsi que j'ai été tout naturellement amené à réaliser une adaptation du remarquable électroencéphalographe Reega VIII d' « Alvar-Electronic ». Cet appareil permet huit inscriptions simultanées, par plumes encreuses, sur une bande de papier se déroulant à volonté aux vitesses de 2,5, 5, 10, 15, 30 et 60 mm/s. Fonctionnant suivant le principe des deux chaînes symétriques, par différentialité, il n'exige pas de point milieu aux enrou-



M, aire de dispersion des magnétomètres; T, zones de prises telluriques; S, cabine de centralisation des signaux; E, cabine d'amplification et d'enregistrement; A, aire de mise en place de l'aimant tournant; R, arrivée du réseau alternatif; P, périmètre de protection des magnétomètres; B, boucles de 4 ha pour l'étude de la composante verticale.

lements magnétométriques. C'est une grande commodité pour l'enregistrement simultané des variations telluriques et magnétiques. De plus, il présente un niveau de bruit de fond très bas, spécialement étudié.

Aux sondes électroencéphalographiques, je substitue un magnétomètre à induction, constitué par une barre de mu-métal (diamètre 3 cm, longueur 1,50 m) sur laquelle peuvent s'enfiler d'une à six bobines amovibles. Je dispose d'un jeu de bobines, géométriquement identiques, comportant des enroulements de fils de diamètres variés (de 0,30 à 0,08 mm) avec un nombre de spires s'échelonnant de 15 000 à 260 000.

L'inscription peut être obtenue directement sur l'appareil Alvar, avec ses plumes encreuses. J'ai la possibilité d'obtenir un enregistrement galvanométrique, dans le même temps que se fait l'enregistrement graphique. Pour cela j'applique au galvanomètre le signal prélevé dans une sortie cathodique à l'avant-dernier étage de l'amplificateur Alvar. En particulier, je me sers de galvanomètres Schlumberger-Picard, d'amortissement critique, de périodes 2,5, 0,5 ou 0,12 s, dont les sensibilités respectives sont de l'ordre de 10^{-9}, 10^{-8} ou 10^{-7} A par millimètre de déviation à 1 m.

J'enregistre les déviations galvanométriques sur une bande de papier photographique, dans un enregistreur Telec qui permet deux vitesses adaptées de déroulement : 7 et 14 mm/s. Pour pouvoir procéder ultérieurement à une analyse harmonique précise, j'utilise aussi la technique du cinéma sonore, sur film de 35 mm, à la vitesse de 25 mm/s. Pour les variations les moins rapides du spectre naturel, j'ai parfois trouvé commode d'enregistrer les déviations galvanométriques, à la plume encreuse, au moyen d'un suiveur de spot double, du type Sefram ou du type Géophysique appliquée, dont les vitesses du papier sont 0,5 et 5 mm/s.

Les nombreuses combinaisons possibles (choix du bobinage, adaptation des constantes de temps de l'amplification, types de galvanomètres) permettent de réaliser toute une variété de bandes passantes appropriées à chaque cas particulier. Par exemple, j'ai utilisé souvent :

1° Ondes de 0,3 à 0,025 s : Bobinage de 45 000 tours, amplificateur Alvar avec constante de temps rapide (0,1 s), enregistrement direct par les plumes encreuses de l'appareil.

2° Ondes de 3 à 0,1 s : Bobinage de 180 000 tours, amplificateur Alvar avec constante de temps moyenne (0,3 s), sortie en avant-dernier étage sur galvanomètre de période 0,5 s, enregistrement sur Telec.

3° Ondes de 30 à 1 s : Bobinage de 1 600 000 tours, amplificateur Alvar avec constante de temps lente (0,7 s), sortie en avant-dernier étage sur galvanomètre de période 2,5 s, enregistrement par suiveur de spot.

Pour étalonner les magnétomètres, il convient de les placer dans un champ magnétique alternatif de période variable et d'amplitude connue. Il est absolument nécessaire que ce champ soit largement uniforme, pour la raison que c'est à partir d'un grand volume que le magnétomètre concentre les lignes de force du champ terrestre. Le champ d'étalonnage est celui d'un aimant tournant très éloigné du magnétomètre (habituellement 120 m, parfois 180 m). La sensibilité « utile » est de l'ordre de 0,001 γ par millimètre d'inscription dans la gamme 0,3 à 0,025 s; de 0,0007 γ dans la gamme intermédiaire, de 0,0005 γ dans la dernière gamme.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) L. Cagniard, *Ann. Géophys.*, 9, 1953, p. 95 et aussi *Handbuch der Physik*, 47, 1956, Springer (Berlin); *Électricité tellurique*, p. 407.

OPTIQUE. — *Réalisation d'une mire de transparence sinusoïdale par filtrage des fréquences spatiales.* Note (*) de MM. **Roger Desprez** et **Jean Pollet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

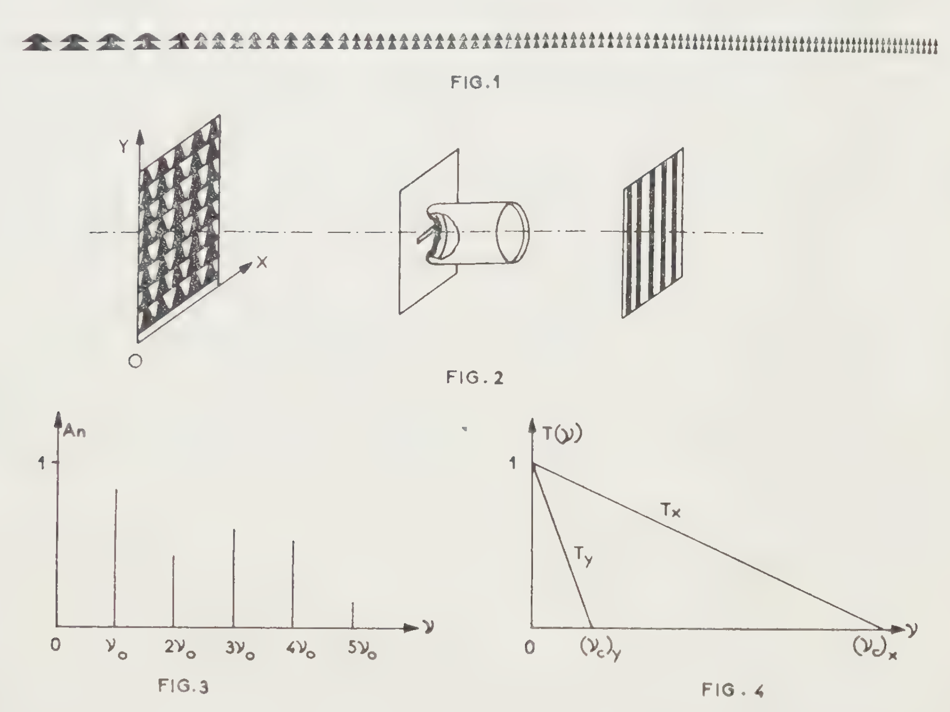
On décrit une technique de filtrage optique des fréquences spatiales employée pour obtenir, à partir d'une mire d'aires variables, une image photographique dont la transparence est une fonction sinusoïdale d'une de ses coordonnées d'espace.

1. Au cours des dernières années, l'analyse harmonique, déjà utilisée pour étudier la transmission des signaux électroniques, a été appliquée avec succès à l'optique [1]. Elle permet de prévoir la réponse d'un système optique, électro-optique ou même, avec certaines précautions, photographique, à un signal quelconque, dès que l'on en connait la réponse à tout signal sinusoïdal en fonction de sa fréquence. L'étude de la formation, la transmission ou la réception des images par divers systèmes, conduit alors à l'emploi d'objets plans (éclairés uniformément) dont la transparence en un point M repéré par ses coordonnées x et y est une fonction sinusoïdale de x et indépendante de y. Nous appellerons un tel objet mire de transparence sinusoïdale ou mire de type A.

En raison des nombreuses difficultés de réalisation d'une mire A, les expérimentateurs ont utilisé soit des mires non sinusoïdales en effectuant une analyse harmonique [2], soit des systèmes de franges d'interférences [3], soit enfin des mires d' « aires sinusoïdales » dénommées ci-après mires de type B [4], [5]. Dans celles-ci, des éléments opaques de faibles dimensions recouvrent partiellement une surface transparente de façon que, dans une bande étroite parallèle à Oy, l'aire recouverte soit une fonction sinusoïdale de l'abscisse x. Avec les dispositifs expérimentaux couramment utilisés, l'image aérienne de la mire est explorée en intégrant les éclairements d'une bande étroite parallèle à Oy : le récepteur photoélectrique par exemple est placé derrière une fente. Dans ces conditions, il est possible de remplacer la mire A de transparence continûment variable par une mire B d'aires variables. La figure 1 montre un fragment d'une bande qui, répétée de nombreuses fois parallèlement à elle-même et jointivement, fournit un exemple de mires B. Cependant, les mires de type B ne sont pas toujours utilisables, en particulier lorsque le récepteur n'intègre pas totalement suivant la direction Oy : c'est le cas de l'émulsion photographique.

2. Nous avons réalisé une mire A à partir d'une mire B par filtrage optique, dans la direction Oy, de la fréquence de répétition (et de ses multiples entiers) du demi-motif représenté à la figure 1, sans altérer les fréquences de la direction Ox. Ce filtrage est obtenu sur l'image de la mire B donnée par un objectif photographique, en plaçant au contact de

la lentille frontale de ce dernier une fente de largeur l et de longueur L, parallèle à l'axe Ox de l'objet (*fig.* 2). En effet, pour une bande de l'objet comprise entre les abscisses x_0 et $x_0 + \Delta x$, la répartition des luminances en fonction de y se réduit à une série de créneaux de période p, dont la largeur est une fonction sinusoïdale de l'abscisse x_0 choisie. La transformée de Fourier ou spectre de cet élément d'objet est $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \delta_{n\nu_0}$, où A_n est un coefficient ne dépendant que de n, et où $\delta_{n\nu_0}$ représente la distribution de Dirac au point $n\nu_0$, ν_0 étant la fréquence $1/p$ (*fig.* 3). Le coefficient A_0, proportionnel à la largeur des créneaux, est une fonction sinusoïdale de



l'abscisse x_0. La fente, qui a été utilisée dans l'expérience schématisée à la figure 2, constitue un filtre dont les transmissions T_x et T_y des fréquences respectives des directions Ox et Oy sont représentées sur la figure 4. Les fréquences de coupure ν_c sont données par $(\nu_c)_x = L/\lambda D$ et $(\nu_c)_y = l/\lambda D$, où λ désigne la longueur d'onde de la lumière utilisée et D la distance objectif-image.

Comme le filtrage s'effectue indépendamment dans les directions Ox et Oy, on choisit les dimensions L et l de la fente de manière à filtrer toutes les fréquences de la direction Oy contenues dans l'image géométrique, sauf la composante continue, sans altérer les fréquences de la direction Ox. Dans l'image obtenue avec ce filtrage, l'éclairement est uniforme sur une parallèle à Oy, mais varie sinusoïdalement suivant Ox. L'image filtrée est enregistrée photographiquement dans les conditions de rendu exact des valeurs. Le cliché final constitue la mire A de transparence sinusoïdale.

3. Dans le procédé qui vient d'être décrit, c'est la diffraction de la lumière par la fente étroite qui introduit une tache de diffusion responsable du filtrage. Il est possible de créer une tache de diffusion par d'autres moyens : la défocalisation, par exemple. Avec une pupille circulaire, le filtrage s'effectue également dans les deux directions Ox et Oy. Avec une pupille rectangulaire dont la longueur est parallèle à Oy, la profondeur de foyer dans la direction Ox est plus grande que dans la direction Oy. Le filtrage est alors rendu partiellement sélectif. Il peut même être totalement sélectif en plaçant convenablement devant l'objectif une lentille cylindrique ([5]). On peut alors obtenir à la fois une mise au point nette dans la direction Ox et une défocalisation dans la direction Oy.

4. D'autre part, bien que le fait de limiter une fonction sinusoïdale reviennent à y introduire des fréquences parasites, il est possible de déterminer la transmission d'un système à partir d'une mire limitée. La précision du résultat obtenu avec une telle mire est d'autant meilleure qu'un domaine de la tache de diffusion de mêmes dimensions que l'image géométrique de la mire contient une plus grande fraction de l'énergie totale de la tache.

Nous avons donc pu juxtaposer dans la mire réalisée 12 mires élémentaires dont les fréquences sont en progression arithmétique. Du fait que le filtrage est unidirectionnel, il est possible d'inclure les 12 mires de fréquences différentes sur la même mire B, soumise ensuite à l'opération de filtrage. Une seule exploration de l'image de la mire A permet alors d'obtenir 12 valeurs de la transmission du contraste d'un objectif ou d'une émulsion photographique.

5. Le contrôle qualitatif des mires A obtenues est effectué à l'aide d'un analyseur harmonique optique ([6]).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) P. M. Duffieux, *L'intégrale de Fourier et ses applications à l'optique*, 1946; E. W. H. Selwyn, *Phot. J.*, 88 B, 1948, p. 6 et 46; P. Elias, D. S. Grey et D. Z. Robinson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 127; O. H. Shade, *Nat. Bur. Stand.*, Circular nº 526, 1954, p. 231; R. V. Shack, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 56, 1956, p. 245.

([2]) P. Lacomme, *Acta Electronica*, 2, 1958, p. 263.

([3]) L. Falla, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 25, 1956, p. 167; H. H. Hopkins, *Proc. Phys. Soc.*, B 70, 1957, p. 449.

([4]) P. Lindberg, *Optica Acta*, 1, 1954, p. 80; R. L. Lamberts, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 490; D. R. Herriott, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 968; K. Murata, *J. Appl. Phys. Japan*, 28, 1959, p. 276.

([5]) R. L. Lamberts, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 425.

([6]) J. Gaultier du Marache, *Cah. Phys.*, 6, nº 39, 1952, p. 5 et nº 40, 1952, p. 29.

(*Laboratoires de Recherches, Société Kodak Pathé,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes.*)

OPTIQUE. — *Polarimètre photoélectrique à lame de phase tournante.* Note de MM. **Joseph Leray** et **Gaston Scheibling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On décrit un polarimètre photoélectrique dans lequel le courant de la photocellule est modulé par une lame faiblement biréfringente tournant dans son plan à vitesse constante; la rotation optique cherchée résulte soit d'une mesure d'amplitude soit d'une mesure de phase, par une méthode de zéro, linéaire en fonction de l'angle d'erreur.

Le dispositif de modulation du faisceau lumineux par une lame de phase tournante, que nous avons préconisé pour l'étude des milieux faiblement biréfringents [1] peut être utilisé pour la mesure du pouvoir rotatoire des milieux optiquement actifs.

En effet, plaçons successivement entre deux prismes polarisants P et A le milieu étudié M, une lame biréfringente Q montée sur un cercle divisé et une lame biréfringente L.

Si l'on néglige la lumière parasite, le flux lumineux Φ reçu par le photomultiplicateur PM est donné par l'expression

$$(1)\quad 2\frac{\Phi}{\Phi_0} = 1 + \frac{1}{4}(1+\cos\gamma)\left[(1+\cos\delta)\cos 2(\theta-\varphi) + (1-\cos\delta)\cos 2(2\beta+\theta+\varphi)\right]$$
$$+\frac{1}{4}(1-\cos\gamma)\left[(1+\cos\delta)\cos(4\alpha+2\theta+2\varphi)+(1-\cos\delta)\cos(4\alpha-4\beta-2\theta+2\varphi)\right]$$
$$-\underline{\sin\delta\sin\gamma\sin 2(\theta+\beta)\sin 2(\alpha+\varphi)}$$

dans laquelle θ, β, α et φ sont les azimuts, rapportés à la direction du vecteur polarisé incident, de la vibration issue de M, des axes lents des lames Q et L et de la vibration fournie par A, δ et γ les angles de phase de Q et L, Φ_0 le flux lumineux à la sortie du polariseur, en présence du filtre monochromateur.

Si l'on fait tourner L d'un mouvement uniforme, c'est-à-dire si $\alpha = \omega t$, Φ contient :

— un terme non modulé représentant l'éclairement permanent du PM; on le diminuera en plaçant A à l'extinction par rapport à la direction $\theta(\theta - \varphi = \pi/2)$, ce qu'on peut se contenter de faire d'une manière approchée puisque le terme constant est du second ordre en $\theta - \varphi$;

— une composante sinusoïdale de pulsation 4ω;

— un signal alternatif de pulsation 2ω, qui sera sélectionné par un amplificateur sélectif.

La mesure consiste à tourner la lame Q d'un angle $\beta = -\theta$ de manière à annuler l'amplitude du signal; c'est donc une méthode de zéro; en outre, au voisinage du réglage correct, la valeur efficace du signal

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_0(\theta+\beta)\sin\delta\sin\gamma$$

est proportionnelle à l'erreur angulaire $\theta+\beta$.

Le rapport signal sur bruit de fond est proportionnel à

$$\frac{S}{B} \simeq \sqrt{2}\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{4}}\Phi_0^{\frac{1}{2}}(\theta+\beta)\sin\delta\, R, \qquad \text{avec} \quad R = \frac{\sin\gamma}{(1-\cos\gamma)^{\frac{1}{2}}};$$

On l'améliorera en prenant γ aussi petit que le permettent les qualités du montage optique et en choisissant pour Q une lame quart d'onde ($\delta = \pi/2$).

Un cas particulier intéressant est celui où Q et L sont des lames demi-onde ($\delta = \gamma = \pi$), l'axe lent de Q étant parallèle à la vibration issue de P ($\beta = 0$); l'ensemble de ces deux lames est équivalent à un rotateur qui fait tourner de -2α la vibration rectiligne reçue; dans ces conditions, la formule (1) se réduit à

$$(2) \qquad 2\frac{\Phi}{\Phi_0} = 1 + \cos 2(2\alpha + \varphi - \theta).$$

Dans certains polarimètres [2] on fait tourner l'analyseur ($\varphi = \omega t$); il semble préférable de faire tourner la lame L ($\alpha = 1/2\,\omega t$), celle-ci, en mica par exemple, étant simplement fixée à l'extrémité de l'arbre creux d'un petit moteur synchrone. La mesure consiste alors à mettre en évidence la phase $\varphi - \theta$ du signal et à l'annuler par rotation de l'analyseur.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) J. Leray et G. Scheibling, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 349.

(2) O. Schönrock et E. Einsporn, *Phys. Z.*, 37, 1936, p. 1; H. Rudolph, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 50.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Intégration numérique de l'équation des trajectoires paraxiales en Optique électronique.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre** et M. **Michel Laudet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Établissement de deux formules du type de Runge-Kutta permettant l'intégration numérique de l'équation des trajectoires paraxiales en Optique électronique des systèmes de révolution.

Le calcul numérique des trajectoires paraxiales, en Optique électronique des systèmes de révolution ou des systèmes cylindriques, peut se ramener [1] à un problème de conditions initiales pour une équation différentielle du second ordre, de la forme

$$y'' + f(x)\, y = 0. \qquad \text{(E)}$$

La fonction $f(x)$ liée à la topographie du champ est le plus souvent connue sous la forme d'une table de ses valeurs numériques.

Nous nous proposons dans cette Note d'établir des formules d'approximation permettant de calculer y et y' avec des erreurs négligeables devant celles provenant de l'imprécision avec laquelle $f(x)$ est connue.

Soit, dans l'intervalle d'intégration (ab), $y(x)$ la solution de l'équation différentielle (E) définie par les conditions initiales suivantes :

$$y(a) = y_0, \qquad y'(a) = y'_0.$$

Décomposons l'intervalle (ab) en intervalles partiels au moyen de points d'abscisses respectives $x_0, x_1, \ldots, x_n$.

Désignons par y_n la valeur approchée de la fonction obtenue par le calcul pour $y(x_n)$ et par $y_n(x)$ l'intégrale de l'équation définie par le point (x_n, y_n) et la dérivée y'_n en ce point.

Posons

$$y_n^{(n)}(x_n) = y_n^{(n)} \qquad \text{et} \qquad f(x_n) = f_n,$$

y_{n+1} se calcule à partir de la valeur approchée y_n obtenue pour $y(x_n)$ par les formules générales suivantes :

$$y_{n+1} = y_n + h y'_n + \frac{h^2}{2} \sum_{j=0}^{q-1} B_{qj}\, y''_{nj},$$

$$y'_{n+1} = y''_n + h \sum_{j=0}^{q} A_j\, y''_{nj}$$

en considérant dans l'intervalle fermé $[x_n, x_{n+1}]$, $q - 1$ valeurs intermédiaires :

$$y_{ni} = y_n + h\theta_i y'_n + \frac{h^2}{2} \sum_{j=0}^{i-1} B_{ij}\, y''_{nj} \qquad (0 < i < q),$$

avec

$$x_{ni} = x_n + \theta_i h, \qquad y''_{nj} = -f(x_{nj})\, y_{nj}$$

et

$$x_{n0} = x_n, \qquad y_{n0} = y_n, \qquad y''_{n0} = y'_n,$$

q désigne l'ordre de la méthode; θ_i, B_{ij} et A_{ij} sont des paramètres.

Le pas h étant assimilé à un infiniment petit, on peut trouver des relations liant les paramètres telles que les parties principales des erreurs sur un pas :

$$\varepsilon_{n+1} = y_{n+1} - y_n(x_{n+1}) \qquad \text{et} \qquad \varepsilon'_{n+1} = y'_{n+1} - y'_n(x_{n+1})$$

soient d'ordre α et β respectivement.

Le nombre des relations ainsi que α et β dépendent de l'ordre q de la méthode.

Nous nous limiterons ici à l'étude de $q = 2$.

Le choix : $\alpha = 4$ et $\beta = \alpha - 1 = 3$ correspond à la solution

$$\theta_1 = 1;$$

$$B_{10} = 0, \qquad B_{20} = \frac{2}{3}, \qquad B_{21} = \frac{1}{3};$$

$$A_0 = \frac{1}{2}, \qquad A_1 = \frac{1}{2};$$

d'où l'on déduit les formules

$$(1) \qquad \begin{cases} y_{n+1} = y_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6}(2 f_n + f_{n+1}) \right\} + y'_n\, h \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6} f_{n+1} \right\}, \\ y'_{n+1} = -\, y_n \dfrac{h}{2}(f_n + f_{n+1}) + y'_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{2} f_n \right\}. \end{cases}$$

On obtiendra une meilleure précision pour $\alpha = 5$ et $\beta = \alpha - 1 = 4$; on a, dans ce cas,

$$\theta_1 = \frac{1}{2};$$

$$B_{10} = \frac{1}{4}, \qquad B_{20} = \frac{1}{3}, \qquad B_{21} = \frac{2}{3};$$

$$A_0 = \frac{1}{6}, \qquad A_1 = \frac{4}{6}, \qquad A_2 = \frac{1}{6};$$

d'où l'on déduit

$$(2) \qquad \begin{cases} y_{n+1} = y_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6}\left(f_n + 2 f_{n+\frac{1}{2}} - \dfrac{h^2}{4} f_n f_{n+\frac{1}{2}} \right) \right\} + y'_n\, h \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{6} f_{n+\frac{1}{2}} \right\}. \\ y'_{n+1} = -\, y_n \dfrac{h}{6} \left\{ f_n + 4 f_{n+\frac{1}{2}} - \dfrac{h^2}{2} f_n f_{n+\frac{1}{2}} \right\} + y'_n \left\{ 1 - \dfrac{h^2}{3} f_{n+\frac{1}{2}} \right\} - \dfrac{h}{6} f_{n+1}\, y_{n+1}, \end{cases}$$

Les formules (1) ne font intervenir que les valeurs de $f(x)$ aux bornes de l'intervalle $[x_n, x_{n+1}]$ tandis que les formules (2) exigent la connaissance supplémentaire de $f_{n+(1/2)} = f[x_n + (h/2)]$; il sera donc nécessaire d'interpoler la fonction $f(x)$ à l'intérieur de chaque pas en utilisant par exemple la formule de dichotomie.

Les formules (1) et (2) ont été appliquées à l'intégration de l'équation différentielle (E) en prenant pour $f(x)$ la fonction dite de Glaser $f(x) = 3/(1+x^2)^2$.

Les deux trajectoires correspondent respectivement aux conditions initiales :

$$x_0 = 0, \quad y_0 = 1, \quad y'_0 = 0 \quad \text{(trajectoire I)};$$
$$x_0 = 0, \quad y_0 = 0, \quad y'_0 = 1 \quad \text{(trajectoire II)}.$$

Les calculs ont été effectués sur l'Ordinateur 650 I. B. M. de l'Institut de Calcul numérique de Toulouse en prenant un pas $h = 0,01$.

TRAJECTOIRE I.

			Formule (1).		Formule (2).	
x.	y_{exact}.	$-y'_{\text{exact}}$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y'$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y$.
0,00 ...	1,000 000 000 0	0,000 000 000 0	000 000	000 000	000	000
0,20 ...	0,941 357 448 6	0,573 262 548 8	010 202	117 243	012	160
0,40 ...	0,779 920 420 3	1,101 171 942 8	050 012	293 365	075	443
0,60 ...	0,548 795 472 4	1,271 107 160 4	127 099	472 898	185	620
0,80 ...	0,281 112 771 3	1,386 518 276 2	234 457	588 449	315	663
1,00 ...	0,000 000 000 0	1,414 213 562 3	357 606	633 139	445	635

TRAJECTOIRE II.

			Formule (1).		Formule (2).	
x.	y_{exact}.	y'_{exact}.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y'$.	$10^{-10}\,\Delta y$.	$10^{-10}\,\Delta y'$.
0,00 ...	0,000 000 000 0	1,000 000 000 0	00 000	00 000	000	000
0,20 ...	0,196 116 135 1	0,942 866 034 3	01 955	26 181	024	217
0,40 ...	0,371 390 676 3	0,800 419 940 4	11 507	64 543	078	297
0,60 ...	0,514 495 755 4	0,630 509 504 2	25 558	67 646	135	265
0,80 ...	0,624 695 047 5	0,476 139 517 9	36 595	38 458	181	199
1,00 ...	0,707 106 781 1	0,353 553 390 5	40 501	02 352	215	143

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) G. DUPOUY, *Éléments d'Optique électronique*, Paris, A. Colin, 1951.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de bandes ultraviolet de la molécule* Au Mg. Note (*) de M. **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

J'ai repris les études de J. Ruamps [1] sur les composés de l'or et des alcalino-terreux à haute température. J'ai observé en particulier deux spectres de bandes dans l'ultraviolet, dont l'un au moins doit être attribué à la molécule Au Mg.

1. Le spectre a été obtenu en absorption avec une lampe Chalonge comme source continue dans l'ultraviolet. L'enceinte du four de King, analogue à celle de Ruamps, utilise les mêmes faces terminales; mais le tube de carbone, qui constitue le four, a 160 mm de longueur au lieu de 80. Avec le même spectrographe (un appareil Hilger E_2 type medium), j'ai employé le film Kodak Tri X.

Le four, étant monté et vide, était d'abord chauffé dans l'argon sous quelques millimètres de pression à 2 000° K pendant une demi-heure; puis, après remplissage d'argon à 3 ou 4 atm, j'ai enregistré une série de spectres du four « vide ». Il apparaît alors des bandes formant un système très étendu et développé de CS (on observe facilement une vingtaine de têtes).

On enveloppe alors soigneusement un copeau de magnésium dans une feuille d'or; on l'introduit dans le four, et l'on chauffe doucement sous atmosphère d'argon. Au rouge sombre, une réaction assez vive se produit, et un alliage se forme; il a fallu le faire très riche en or, plus de 95 % en masse, pour que le spectre continu de Mg_2, autour de la raie 2 852 Å, ne s'étende pas trop loin (il ira en fait de 2 780 à 2 900).

2. On photographie alors une série de spectres, sous une pression de 3 à 4 atm d'argon, pour des puissances de 4,5 à 6 kW (correspondant à des températures de 1 920 à 2 200° K environ); on constate la disparition presque totale des bandes de CS (on recherche en vain celles de Mg S), l'apparition du spectre continu très intense de Mg_2, et de nombreuses raies atomiques, appartenant pour la plupart au spectre du fer. Dans la région de 4 800 à 5 600 Å, les bandes Au Mg observées par Ruamps sont fort nettes, et leur observation visuelle m'avait d'ailleurs guidé. Enfin, apparaissent trois séries de bandes nouvelles, toutes dégradées vers le rouge, qui ne semblent appartenir à aucun spectre connu :

Le premier groupe, que je nommerai système C, peut être classé comme suit (longueurs d'onde dans l'air en angströms).

$v'-v''$.	λ.	$v'-v''$.	λ.
3-0	3 152	0-0	3 222
2-0	3 174,0	1-1	3 229,4
3-1	3 182,2	2-2	3 236,2
1-0	3 198,0	0-1	3 254,3
...	...	...	...
3-2	3 214,2	2-3	3 269
		0-2	3 287
		0-3	3 319,5

Deux têtes plus douteuses, difficiles à pointer, peut-être floues, s'observent sur positif contraste, aux environs des longueurs d'onde 3 360 (1-5 ?) et 3 370 (2-6 ?).

Dans cette région, la dispersion sur le négatif est, par millimètre, 20 Å en longueur d'onde, soit près de 200 cm^{-1} en nombre d'ondes : on ne peut espérer que la précision des pointés dépasse quelques cm^{-1}, même pour les têtes les plus nettes et les plus intenses. C'est avec cette précision que les têtes de bandes du système C se représentent par la formule (en cm^{-1})

$$\nu = 31\,058 - 242\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2\ \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - 0,1\left(v' + \frac{1}{2}\right)^3$$
$$- 308\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1,1\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

L'état électronique inférieur a les mêmes constantes que l'état X signalé par Ruamps; la précision est insuffisante pour trancher son hésitation, relativement à l'existence possible de deux états X_A et X_B. Par contre, ce nouvel argument, ajouté aux précédents, confirme que ces bandes appartiennent bien à Au Mg.

En extrapolant la courbe de potentiel de l'état C pour trouver l'énergie de dissociation, on trouve une valeur de l'ordre de 3 400 cm^{-1}. En admettant 21 600 cm^{-1} pour l'état X, la différence des énergies des produits de dissociation serait de 12 800 à 13 000 cm^{-1}; mais la précision du résultat ne permet de rien affirmer de certain quant à la nature des produits de dissociation.

3. Le second système, désigné par la lettre D, se voit seulement à plus basse température, quand la bande du magnésium est très étroite. On observe six bandes, dégradées vers le rouge; la tête de la première est difficile à pointer (zone de très forte absorption), celle des deux dernières semble de plus en plus floue. Les longueurs d'onde en angströms sont (valeurs entre parenthèses imprécises)

(2 920,6), 2 947,3, 2 974,7, 3 002,2, 3 028,9, (3 055,3).

On peut noter que les différences de nombres d'ondes varient de 322 à 286 cm^{-1}, encadrant les valeurs voisines de 306 qui caractérisent l'état X; peut-être s'agit-il d'une série de séquences avec « têtes de têtes ».

Enfin un troisième système a apparu entre 2 615 et 2 660 Å; il semble encore dégradé vers le rouge, et l'on peut pointer une vingtaine de têtes très serrées, mais son appartenance à la molécule Au Mg semble encore douteuse.

(*) Séance du 20 juin 1960.
(1) J. Ruamps, *Thèse*, Lille, 1957.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la propagation des ondes dans un milieu partiellement ionisé.* Note (*) de M[lle] **Annie Baglin**, présentée par M. André Danjon.

L'équation de propagation des ondes planes a été écrite dans le cas où le champ magnétique est longitudinal. Les modes transversaux et longitudinaux sont alors découplés. Ils sont étudiés successivement pour les basses fréquences. On détermine leur vitesse de propagation et leur coefficient d'amortissement.

L'équation de propagation des ondes planes a été trouvée indépendamment sous la même forme que celle donnée par MM. Cavailles, Jancel et Kahan (1).

Les fréquences de collision des particules de type α sur les particules de type β seront désignées par $\nu_{\alpha\beta}$.

1. Modes longitudinaux. — Il existe trois modes longitudinaux. En l'absence de collision un mode atomique dont l'équation de dispersion est $k^2 V_a^2 - \omega^2 = 0$ est découplé des deux modes correspondant aux particules chargées dont l'équation est

$$(k^2 V_i^2 - \omega^2)(k^2 V_e^2 - \omega^2) + \omega_p^2 (k^2 V_i^2 - \omega^2) + \Omega_p^2 (k^2 V_e^2 - \omega^2) = 0.$$

Aux basses fréquences ces deux modes tendent vers la même limite.

Lorsque ω est faible mais que les fréquences de collision ne sont pas négligeables, on obtient en première approximation deux modes longitudinaux dont les équations de dispersion peuvent se mettre sous la forme

$$\text{(I)} \qquad \frac{k^2}{\omega^2} = \frac{\nu_{ea}\Omega_p^2 + \nu_{ia}\omega_p^2 + (\nu_{ai} + \nu_{ae})(\omega_p^2 + \Omega_p^2)}{(\nu_{ea}\Omega_p^2 + \nu_{ia}\omega_p^2) V_a^2 + (\nu_{ai} + \nu_{ae})(\omega_p^2 V_i^2 + \Omega_p^2 V_e^2)},$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{k^2}{\omega} = -j\,\frac{\nu_{ea}\Omega_p^2 + \nu_{ia}\omega_p^2}{\omega_p^2 V_i^2 + \Omega_p^2 V_e^2} - j\,\frac{\nu_{ai} + \nu_{ae}}{V_a^2}.$$

Compte tenu des relations entre les fréquences de collision :

$$n_\alpha m_\beta \nu_{\alpha\beta} = n_\beta m_\beta \nu_{\beta\alpha}$$

(I) peut s'écrire

$$\frac{k^2}{\omega^2} = \frac{1}{\gamma k T}\,\frac{n_e - n_i + n_a}{n_e m_e + n_i m_i + n_a m_a},$$

en supposant

$$\gamma_e = \gamma_i = \gamma_a = \gamma, \qquad T_e = T_i = T_a = T.$$

C'est une onde acoustique se propageant à la vitesse $V = (\gamma k T)/\mu$ (μ est la masse moyenne molaire du milieu).

De même, on écrit (II) sous la forme

$$\frac{k^2}{\omega} = -j\,\frac{\nu_{ai} + \nu_{ae}}{V_a^2}\,\frac{n_e + n_i + n_a}{n_e + n_i}.$$

Elle est amortie sur une longueur d'onde.

Le calcul des rapports v_e/v_a et v_i/v_a donnent pour (I) $v_e = v_i = v_a$, ce qui montre que le gaz se déplace en bloc.

Pour (II) on obtient

$$\frac{v_e}{v_a} = \frac{v_i}{v_a} = -\frac{n_a}{n_i + n_e},$$

les particules chargées se meuvent en sens contraire des atomes.

Pour l'onde acoustique (I), un développement à l'ordre supérieur en ω de l'équation de dispersion permet de calculer le terme d'amortissement qu'on écrit sous la forme

$$\frac{k^2}{\omega^2} = \frac{1}{V^2}(1 + \eta)$$

et l'on obtient

$$\eta = -j\omega K \frac{1 - X}{(1 + X)^2} - j\omega \frac{\nu_{ei}}{\Omega},$$

K est une grandeur homogène à un temps;
X est le degré d'ionisation.

Le premier terme représente la friction du gaz de particules chargées sur le gaz de particules neutres, le deuxième la friction de ce dernier sur lui-même.

2. Modes transversaux. — Les termes correspondant aux courants de déplacement sont négligés. On a une équation du second degré en k; donc deux modes transversaux. En l'absence de collision on obtient les ondes de Alfven. Mais lorsque les fréquences de collision ne sont plus négligeables l'équation de dispersion à retenir est

$$-\delta k^2 c^2 + 2 k^2 c^2 \omega^2 \beta (1 + \varepsilon_1) - \omega^4 \alpha^2 (1 + \varepsilon_0)^2 = 0,$$

en posant

$$\delta = \omega_i^2 \Omega_i^2, \qquad \alpha = \omega_p^2 + \Omega_p^2, \qquad \beta = \omega_p^2 \Omega_L^2 + \Omega_p^2 \omega_L^2,$$

et

$$\varepsilon_0 = \frac{\omega_p^2 m_a n_a}{(\omega_p^2 + \Omega_p^2)\, m_i n_a} = \frac{n_a}{n_i}, \qquad \varepsilon_1 = \frac{\omega_L \Omega_L \Omega_p^2 m_a n_a}{(\omega_L^2 \Omega_p^2 + \Omega_L^2 \omega_p^2)\, m_e n_i} = \frac{n_a}{n_i}.$$

L'équation (I) admet deux solutions en $k^2 c^2/\omega^2$: ce sont des ondes de Alfven dont la vitesse de propagation est donnée par :

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = 4\pi \frac{n_a m_a + n_i m_i + n_e m_e}{B_L^2}$$

On peut alors calculer l'amortissement grâce aux termes de degré supérieur en ω.

On peut considérer que l'amortissement est dû, d'une part à la friction du gaz de particules chargées sur lui-même, d'autre part à la friction du gaz de particules chargées sur le gaz de particules neutres.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Cavailles, Jancel et Kahan, *Comptes rendus*, 250, 3798, 1660.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Oscillation de torsion des deux groupements* CH_3 *de l'acétone.* Note (*) de M. **Karl Dieter Möller**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons calculé l'influence réciproque de la torsion des groupements CH_3 dans l'acétone. Le spectre infrarouge de l'acétone, mesuré entre 120 et 80 cm^{-1}, nous a donné une bande faible vers 95 cm^{-1}, c'est-à-dire dans la région prévue par le calcul.

A. Dans la région des micro-ondes, J. S. Swalen et C. C. Costain ont obtenu et interprété le spectre de l'acétone (non deutérée et deutérée). Nous avons repris cette question pour les oscillations de torsion, dans l'infrarouge, qui appartiennent l'une à la classe A_2 (inactive en absorption) et l'autre à la classe B_2 (active en absorption), en supposant une symétrie C_{2v} pour la molécule d'acétone. Nous donnons, pour la première fois, le calcul de la relation entre la barrière de potentiel et les fréquences de torsion, en tenant compte de l'influence réciproque des deux groupements CH_3, qui se traduit par une variation dans les états d'énergie.

B. *Théorie.* — L'opérateur hamiltonien du système général sans rotation de la molécule est une somme de l'opérateur hamiltonien de torsion H_t et de celui de l'action réciproque $H_{t'}$, des deux groupements de torsion [avec les notations de (¹)] :

$$H = H_t + H_{t'},$$

$$H_t = Fp_1^2 + \frac{V_1}{2}(1 - \cos 3\alpha_1) + Fp_2^2 + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 3\alpha_2),$$

$$H_{t'} = F'(p_1 p_2 + p_2 p_1) + V_{12}\cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12}\sin 3\alpha_1, \sin 3\alpha_2,$$

$$p_1 = -i\frac{\partial}{\partial\alpha_1}, \qquad p_2 = -i\frac{\partial}{\partial\alpha_2};$$

V_1, V_2, V_{12}, V'_{12}, constantes du développement de l'énergie potentielle dans une série de Fourier :

$$V = \frac{V_1}{2}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12}\cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12}\sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 + \ldots;$$

$$F = \frac{\hbar^2}{4I_\alpha}\left(\frac{1}{r_x} + \frac{1}{r_z}\right), \qquad F' = \frac{\hbar^2}{4I_\alpha}\left(\frac{1}{r_x} - \frac{1}{r_z}\right);$$

$$r_x = \left(1 - \frac{2\lambda_x^2 I_\alpha}{I_x}\right), \qquad r_z = \left(1 - \frac{2\lambda_z^2 I_\alpha}{I_z}\right);$$

I_x, moment d'inertie principal autour de l'axe x, c'est-à-dire l'axe parallèle à $O = C$;

I_z, moment d'inertie principal autour de l'axe z, c'est-à-dire l'axe situé dans le plan $O = C — C$ et perpendiculaire à l'axe x;

I_α, moment d'inertie du groupement CH_3 autour de l'axe $C — C$;

α_1, α_2 coordonnées de la rotation autour de l'axe $C — C$, $0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 2\pi$;

λ_x, λ_z, cosinus directeurs de l'axe $C — C$ par rapport à l'axe x ou l'axe z.

Soit $y_\alpha(\alpha_1)$ la fonction d'onde d'un des groupements CH_3 correspondant à l'état fondamental E_α, et soit $y_\beta(\alpha_1)$ la fonction d'onde correspondant au premier état excité E_β [de même pour $y_\alpha(\alpha_2)$ et $y_\beta(\alpha_2)$]. Les fonctions

$$\varphi = y_\alpha(1)\,y_\beta(2) \qquad \text{et} \qquad \psi = y_\beta(1)\,y_\alpha(2)$$

sont des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien H_t et elles ont la même valeur propre $E_\alpha + E_\beta$.

Comme H_t est une somme de deux opérateurs, respectivement fonctions de 1 et 2, les systèmes $H_t\,\varphi = (E_\alpha + E_\beta)\,\varphi$ et $H_t\,\psi = (E_\alpha + E_\beta)\,\psi$ se séparent et avec les substitutions

$$\frac{4V}{9F} = s, \quad \frac{4E}{9F} = b, \qquad 2z_{1,2} = 3\,\alpha_{1,2} + \pi,$$

nous trouvons pour chaque équation les équations différentielles de Mathieu :

$$y'' + (b - s\cos^2 z)\,y = 0.$$

Les fonctions φ et ψ sont donc les produits des fonctions de Mathieu.

Pour l'état fondamental y_α et pour le premier état excité y_β, nous prenons les fonctions de Mathieu suivantes avec la nomenclature de (²) :

$$Se_0(s,\ z) = N_0 \sum_{k=0}^{\infty} De_{2k}^{(0)} \cos 2kz, \qquad N_0 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}}\,A,$$

$$So_2(s,\ z) = N_1 \sum_{k=1}^{\infty} Do_{2k}^{(2)} \sin 2kz, \qquad N_1 = \sqrt{\frac{2}{3\pi}}\,B.$$

Elles remplissent les conditions aux limites, elles sont normalisées dans cette région et elles correspondent, pour la limite $s = 0$, aux fonctions pour la rotation libre.

Pour ces fonctions on trouve, comme on doit s'y attendre (³), pour Se_0 la classe (α) et pour So_2 la classe (β) de groupe C_{3v}. Nous calculons les variations des niveaux d'énergie E_β avec la théorie des perturbations, bien connue, et nous prenons pour l'opérateur de perturbation H_t :

$$(A_2) \qquad E_+ = E_\alpha + E_\beta + W_{\varphi\varphi} + W_{\varphi\psi}, \qquad \eta_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi + \psi),$$

$$(B_2) \qquad E_- = E_\alpha + E_\beta + W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}, \qquad \eta_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi - \psi).$$

Les éléments de matrice $W_{\varphi\varphi} = W_{\psi\psi}$ et $W_{\varphi\psi} = W_{\psi\varphi}$ sont de la forme

$$W_{\varphi\psi} = \frac{q}{2} F' A^2 B^2 \left[\sum_{k=1}^{\infty} 2k\, Do_{2k}^{(2)} De_{2k}^{(0)} \right]^2 + \frac{1}{4} A^2 B^2 V'_{12} \left[2 De_0^{(0)} Do_2^{(2)} + \sum_{k=1}^{\infty} \left(De_{2k}^{(0)} Do_{2k+2}^{(2)} - De_{2k+2}^{(0)} Do_{2k}^{(2)} \right) \right]^2,$$

$$W_{\varphi\varphi} = V_{12} A^2 B^2 \left[\sum_{k=1}^{\infty} Do_{2k}^{(2)} Do_{2k+2}^{(2)} \right] \left[De_0^{(0)} Do_2^{(0)} + \sum_{k=0}^{\infty} De_{2k}^{(0)} De_{2k+2}^{(0)} \right].$$

Les autres termes restent nuls par symétrie.

Dans notre cas de l'acétone, pour la fréquence qui est mesurable dans l'infrarouge, nous obtenons

$$\Delta E_{infr} = E_\beta - E_\alpha + [W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}].$$

C. *Calcul numérique.* — En utilisant les valeurs de (1), $F = 5{,}7\ cm^{-1}$ et $275\ cm^{-1}$ comme valeur moyenne $V_1 = V_2 = V$, nous trouvons

$$S = \frac{4V}{9F} = 21{,}5, \qquad be_0(s) = 4{,}36, \qquad bo_2(s) = 12{,}58, \qquad F' = 0{,}20\ cm^{-1}.$$

Nous avons calculé pour $s = 21$, avec l'aide des tableaux des fonctions de Mathieu (2), les valeurs des $W_{\varphi\psi}$ et $W_{\varphi\varphi}$:

$$W_{\varphi\psi} = 1{,}83 + 0{,}29\, V'^{\,2}_{12} \quad [cm^{-1}], \qquad W_{\varphi\varphi} = 0{,}28\, V_{12} \quad [cm^{-1}]$$

et pour la fréquence mesurable en infrarouge :

$$\Delta E_{infr} = 105{,}38 + [0{,}28\, V_{12} - 1{,}83 - 0{,}29\, V'_{12}].$$

Ces calculs sont limités par l'utilisation des fonctions propres Se_0 et So_2 et par leurs valeurs propres. Ces valeurs nous donnent seulement la limite supérieure de la fréquence mesurable dans l'infrarouge, avec un déplacement possible, pour le centre de la bande, de 10 ou $15\ cm^{-1}$.

En ce qui concerne l'influence du terme d'action réciproque, on peut, pour V'_{12} et V_{12}, évaluer les valeurs suivantes : dans le cas où $V'_{12} \simeq 0$ et $V_{12} \simeq 7\ cm^{-1}$, on trouve comme valeur minimale $[W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}] \simeq 0$ et pour $V'_{12} \simeq 7\ cm^{-1}$ et $V_{12} \simeq 0$ la valeur maximale est $[W_{\varphi\varphi} - W_{\varphi\psi}] \simeq -4\ cm^{-1}$.

Les valeurs supérieures pour V'_{12} et V_{12} sont improbables. Nous voyons que l'influence des termes d'action réciproque n'apparaît pas très importante dans notre cas de l'acétone, parce que la barrière du potentiel n'est pas très élevée.

D. *Partie expérimentale.* — Nous avons étudié, avec un spectrographe à réseau, l'acétone à l'état gazeux dans la région de 120 à $80\ cm^{-1}$, avec un parcours d'absorption de 60 cm.

Nous avons trouvé, entre 105 et $85\ cm^{-1}$, une faible bande d'absorption avec un maximum vers $95\ cm^{-1}$. Cette bande se situe donc dans la région où le calcul la prévoit, et la limite supérieure de la bande calculée n'est que d'environ $8\text{-}10\ cm^{-1}$ trop élevée, compte tenu d'une influence d'interaction de $2\ cm^{-1}$ approximativement.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. D. Swalen et C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1562.

(2) *Tables Relating to Mathieu Functions*, New-York, 1951.

(3) J. S. Koehler et D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 1006.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Dispersion de biréfringence de la phénacite dans l'infrarouge.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux**, MM. **Jean-Claude Bourguet** et **Jean-Louis Fagegaltier**, transmise par M. Jean Lecomte.

La dispersion de biréfringence de la phénacite a été mesurée du visible à 4,3 μ, grâce à la transparence notable de ce corps dans l'infrarouge.

La phénacite, orthosilicate de glucinium SiO_4Be_2, cristallise dans le système rhomboédrique; c'est un uniaxe positif dont la structure fait apparaître uniquement des tétraèdres de SiO_4 et BeO_4 imbriqués. Il en résulte que les bandes fondamentales d'oscillation de ces motifs ne se présentent guère qu'à partir de 9 μ, fait assez rare pour un cristal possédant plusieurs motifs polyatomiques.

Cette transparence inusitée, jointe à une biréfringence encore notable dans l'infrarouge, nous ont permis d'effectuer sur ce corps des mesures de biréfringence qui, pour la première fois à notre connaissance, s'étendent bien au-delà de 2,6 μ, limite atteinte par des mesures antérieures (1), (2).

Il a été possible d'utiliser jusqu'à 4,3 μ, la méthode du spectre cannelé donné par des lames de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Notre spectromètre comporte deux systèmes interchangeables, l'un pour l'intervalle 0,5 à 2,7 μ avec deux prismes de quartz et cellule au sulfure de plomb, l'autre pour l'intervalle 2,7 à 5 μ avec deux prismes en fluorure de lithium et cellule au tellurure de plomb.

On pointe les minimums nuls du spectre, la lame taillée parallèlement à l'axe optique étant placée entre polariseurs croisés; ceux-ci sont des nicols jusqu'à 2 μ, des piles de lames de sélénium au-delà.

Utilisant quatre lames et certaines de leurs combinaisons 2 à 2 ou 3 à 3, on a pu obtenir environ 70 points, entre 0,5 et 4,3 μ.

La biréfringence obtenue varie de 0,0157 à 0,0125; elle est mesurée, avec une précision supérieure à 1/200e.

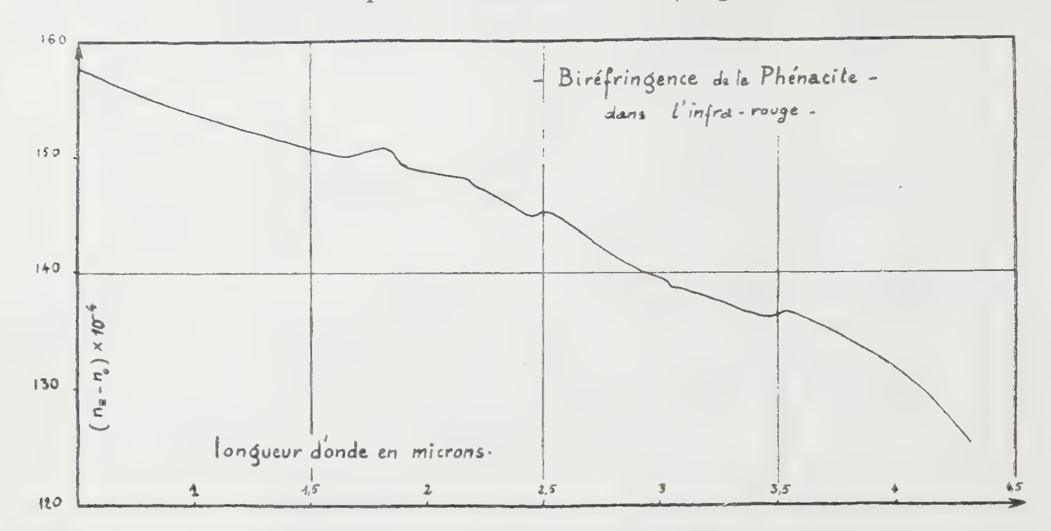
La courbe montre des anomalies A de même nature à 3,5 et à 2,5 μ, des anomalies B, de nature différente à 3 et 2,2 μ, ainsi qu'une anomalie C plus importante à 1,8 μ.

Nous avons vérifié, en prenant les spectres de transmission en lumière polarisée des lames de phénacite dans cette même région, que les anomalies de biréfringence étaient bien liées à des anisotropies d'absorption.

De plus, et selon une hypothèse antérieurement avancée (3), on vérifie que les anomalies A (diminution de la biréfringence, suivie d'une augmentation quand λ croît) correspondent à une absorption plus forte suivant la direction n_e que suivant la direction n_0 ; ce fait est lié corrélativement à une anomalie plus forte de la courbe de dispersion de l'indice n_e, que celle

de l'indice n_0; on peut déduire des dispositions relatives de ces deux courbes, l'anomalie que doit alors présenter la biréfringence $n_e - n_0$.

On vérifie de même que les anomalies B (augmentation de la biré-



fringence suivie d'une diminution quand λ croît) correspondent à une anisotropie en sens inverse de la précédente.

Ces anisotropies se rattachent à des bandes harmoniques assez complexes des bandes principales situées entre 9 et 25 μ.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. H. Shields et J. W. Ellis, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 263.

(2) Mlle A.-M. Vergnoux et R. Vierne, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1629.

(3) Mlle A.-M. Vergnoux, *J. Chem. Phys.*, 50, 1953, C. 75.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination des sections efficaces d'absorption et de diffusion du néon naturel pour les neutrons thermiques.* Note (*) de MM. **Robert Genin**, **Hans Beil**, **René Joly** et **Michel Ribrag**, transmise par M. Francis Perrin.

La mesure de la section efficace totale du néon permet de déterminer la section efficace de diffusion σ_S et une limite supérieure de la section efficace d'absorption σ_a pour les neutrons de vitesse 2 200 m/s.
Les valeurs obtenues sont : $\sigma_S = 2{,}38 \pm 0{,}04$ barns, $\sigma_a \leq 50$ mbarns.

Nous avons mesuré la section efficace totale du néon naturel, à la température ordinaire, pour les neutrons d'énergie comprise entre 0,004 et 0,025 eV. Cette mesure a consisté à déterminer la transmission d'un tube d'aluminium rempli de néon à une pression d'environ 120 kg/cm^2 pour un faisceau de neutrons monocinétiques.

Les neutrons étaient obtenus au spectromètre à cristal de la pile EL_2, en utilisant comme monochromateur un cristal de magnétite, travaillant, par réflexion sur les plans (111), associé à un sélecteur mécanique tournant pour éliminer les réflexions d'ordre supérieur. La section efficace totale mesurée croît quand l'énergie des neutrons décroît. En l'absence de résonance à basse énergie, ce qui est le cas pour le néon (1), cet accroissement peut être attribué à une augmentation de la section efficace de diffusion due à l'agitation thermique des atomes du gaz et à l'existence d'une section efficace d'absorption en 1/V. Pour un gaz monoatomique, le premier effet est calculable (2) et la théorie conduit au résultat suivant : si σ_S désigne la section efficace de diffusion de l'atome au repos, indépendante de l'énergie des neutrons en l'absence de résonance, la section efficace de diffusion $\bar{\sigma}$ mesurée est

$$\bar{\sigma} = \sigma_S f(\xi) = 2\sigma_S \left[\theta(\xi)\left(1 + \frac{1}{\xi^2}\right) + \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\xi\sqrt{2\pi}} \right],$$

où

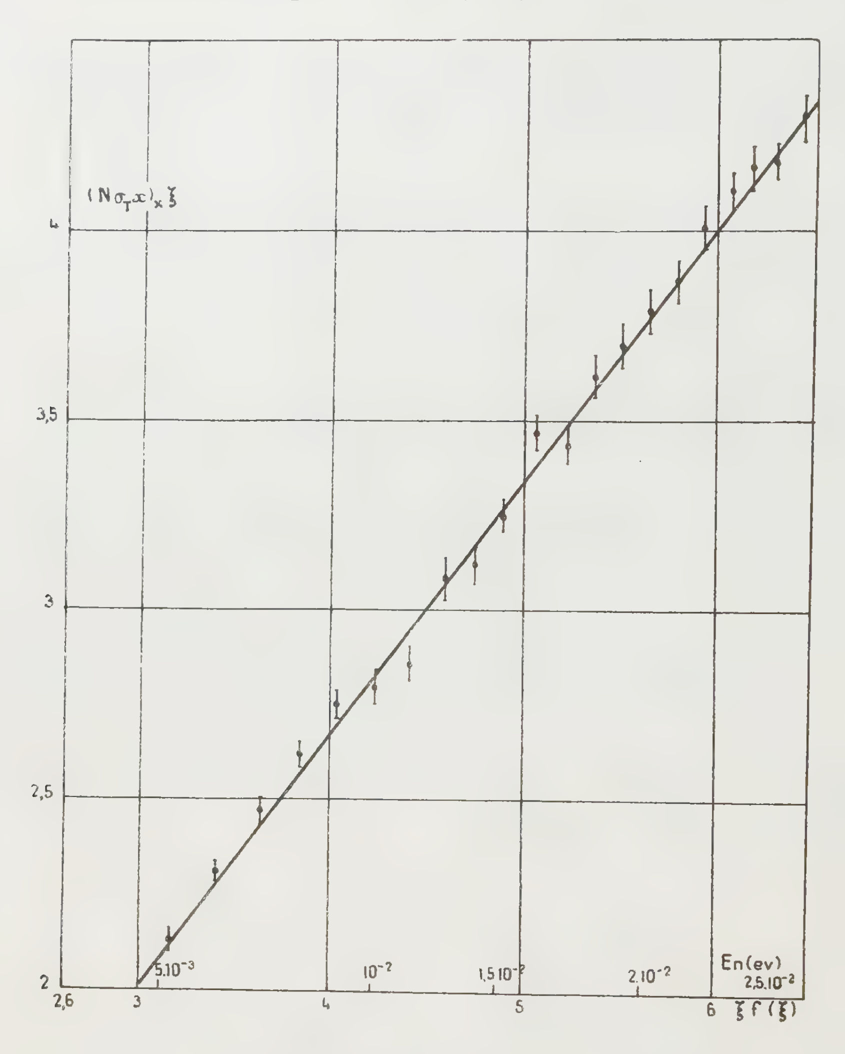
$$\xi = \sqrt{\frac{E}{E_0}}\sqrt{\frac{2M}{m}}\sqrt{\frac{293}{T}} \quad \text{et} \quad \theta(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\xi} e^{-\frac{\lambda^2}{2}}\, d\lambda.$$

Dans ces équations, E est l'énergie des neutrons incidents, E_0 l'énergie thermique $25{,}3 \cdot 10^{-3}$ eV, m la masse du neutron, M la masse des atomes du gaz et T la température absolue du gaz.

La section efficace totale mesurée est la somme de la section efficace expérimentale de diffusion $\bar{\sigma}$ et de la section efficace d'absorption en $1/v$ donc en $1/\xi$:

$$\sigma_T = \sigma_S f(\xi) + \frac{k}{\xi}.$$

En posant $X = \xi F(\xi)$ et $Y = \sigma_T \xi$, la quantité $\sigma_T \xi$ est une fonction linéaire du paramètre $\xi f(\xi)$. La pente de la droite est la section efficace de diffusion σ_S et l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la section efficace d'absorption. Plus précisément pour un gaz à la température de 293° K, σ_a désignant la section efficace d'absorption à l'énergie E_0, la constante K est donnée par $K = \sigma_a \sqrt{2M/m}$.



La figure ci-dessus résume nos résultats expérimentaux interprétés dans le système de coordonnées défini ci-dessus. Les points se placent bien sur une droite et les paramètres de cette droite, déterminés par la méthode des moindres carrés, conduisent aux résultats suivants :

$$\sigma_S = 2,38 \pm 0,04 \text{ barns}, \qquad \sigma_a = (20 \pm 30).10^{-3} \text{ barns}.$$

La section efficace de diffusion est en excellent accord avec la valeur de Harris [2] (2,4 ± 0,3) barns. L'imprécision sur la section efficace d'absorption tient à la faible valeur de σ_a et à l'incertitude introduite par l'extra-

polation du tronçon de droite obtenu expérimentalement. Cette incertitude pourrait être réduite en effectuant des mesures pour des neutrons d'énergie plus faible et pour un gaz à température plus élevée mais il est douteux, pour une section efficace d'absorption de cet ordre, que la méthode puisse fournir des résultats très précis : les mesures précédentes donnent simplement une limite supérieure de 50 mbarns, pour la section efficace d'absorption du néon, pour les neutrons d'énergie $25,10^{-3}$ eV.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) S. P. HARRIS, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 20.

(2) E. AMALDI, *Handbuch der Physik*, 38, nº 2, Springer, 1959, p. 398.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à la mesure d'intervalle de temps compris entre* 10^{-9} *et* 10^{-7} s : *sur un sélecteur de coincidences différentielles à conversion temps-amplitude adapté aux scintillateurs lents.* Note (*) de M. **Roland Chery**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait qu'avec les spectres d'impulsions délivrés par des scintillateurs lents [NaI (Tl)] il est difficile de définir avec précision par les méthodes classiques de coïncidence la simultanéité de deux impulsions d'amplitude différente. En effet l'élément permettant de définir le moment précis de

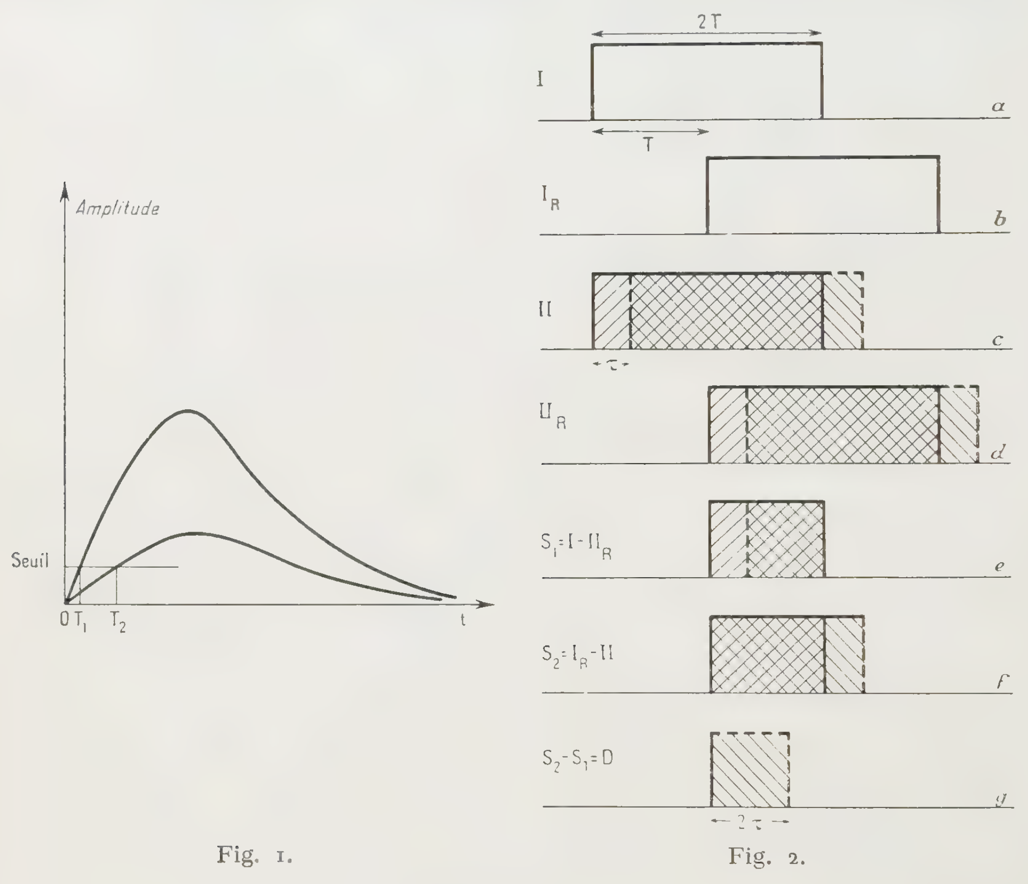


Fig. 1. Fig. 2.

leur naissance (« trigger » en général) exige pour répondre le dépassement d'un seuil qui, pour des impulsions différentes n'est pas atteint au même instant (*fig.* 1).

La méthode des coïncidences différentielles introduite par Bay nous paraît fournir une solution satisfaisante de ce problème. En outre, l'impulsion d'entrée convenablement traîtée, permet de réaliser une conversion temps-amplitude à réponse linéaire.

La figure 2 indique le principe de la méthode en envisageant le cas de deux impulsions en simultanéité vraie et celui ou l'une d'entre elles est retardée d'une durée τ. Les impulsions I et II de chaque compteur que nous suppo-

serons temporairement rectangulaires de durée 2 T sont retardées chacune d'une durée T donnant les impulsions I_R et II_R (*fig.* 2 *a*, *b*, *c* et *d*). Deux systèmes de coïncidences identiques délivrent alors, s'il y a lieu, une impulsion dont l'amplitude est une mesure des aires de recouvrement S_1 et S_2 des impulsions I-II_R d'une part et I_R-II d'autre part (*fig.* 2 *e* et *f*). La différence d'amplitude de ces impulsions obtenue à l'aide d'un amplificateur adéquat apparaît donc proportionnelle à la différence D des aires S_1 et S_2 laquelle est clairement une mesure du retard entre les deux impulsions I et II. Cette réponse différentielle est d'ailleurs une fonction

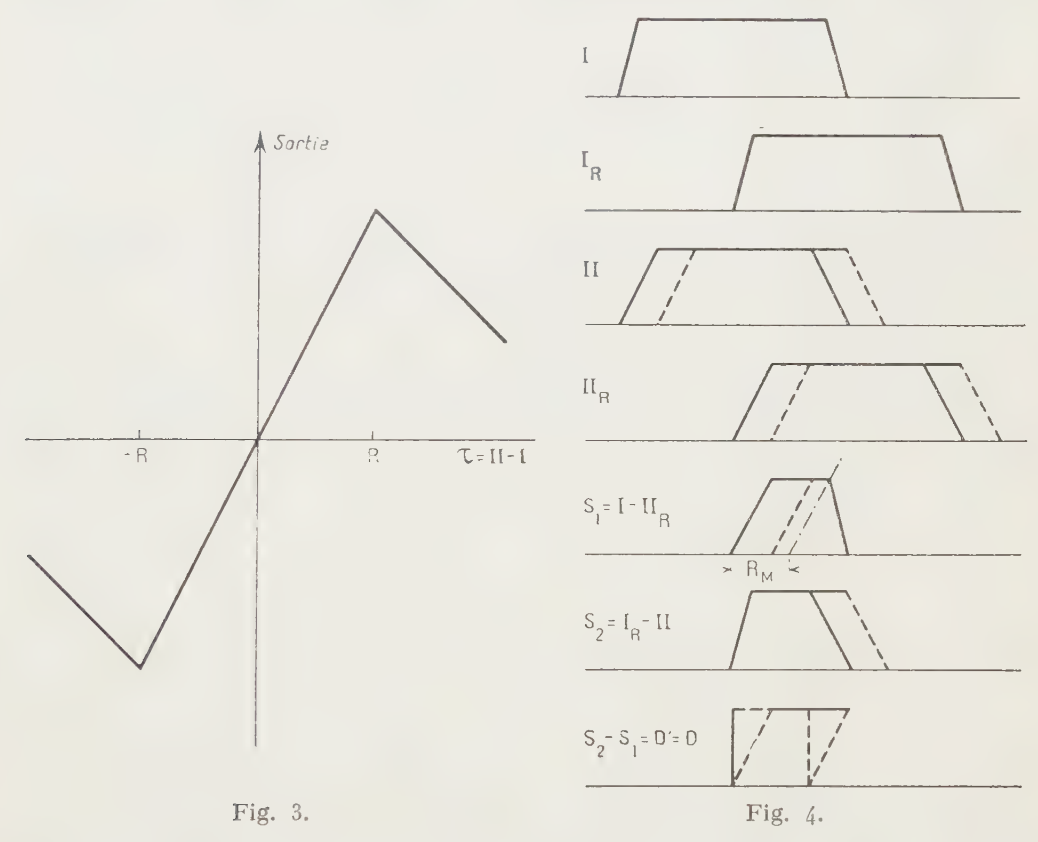


Fig. 3. Fig. 4.

linéaire du retard entre I et II schématisée par la figure 3. On voit qu'il est nécessaire, pour éviter toute dualité d'adjoindre au système précédent un dispositif de coïncidence classique permettant de sélectionner les impulsions de l'intervalle — R, + R.

La figure 4 illustre la propriété fondamentale de cet arrangement à savoir que la différence D′ des aires de recouvrement et par suite la sortie différentielle est indépendante de la pente des flancs des impulsions d'entrée pourvu que les flancs avant et arrière de chaque impulsion soient symétriques et que leur durée de base et leur amplitude soient constantes. On peut obtenir de telles impulsions en les formant à l'aide d'une ligne à retard puis en les limitant. Finalement l'amplitude de l'impulsion de sortie du sélecteur apparaît donc indépendante de la variation de forme

des impulsions d'entrée due à la distribution spectrale tant que les conditions ci-dessus sont respectées et que le retard relatif des impulsions I et II est inférieur à une valeur maximale R_M précisé sur la figure 4 *e*. Il est ainsi possible avec des impulsions de durée 2 T de mesurer des différences de phases entre I et II de deux ordres de grandeur inférieur à T.

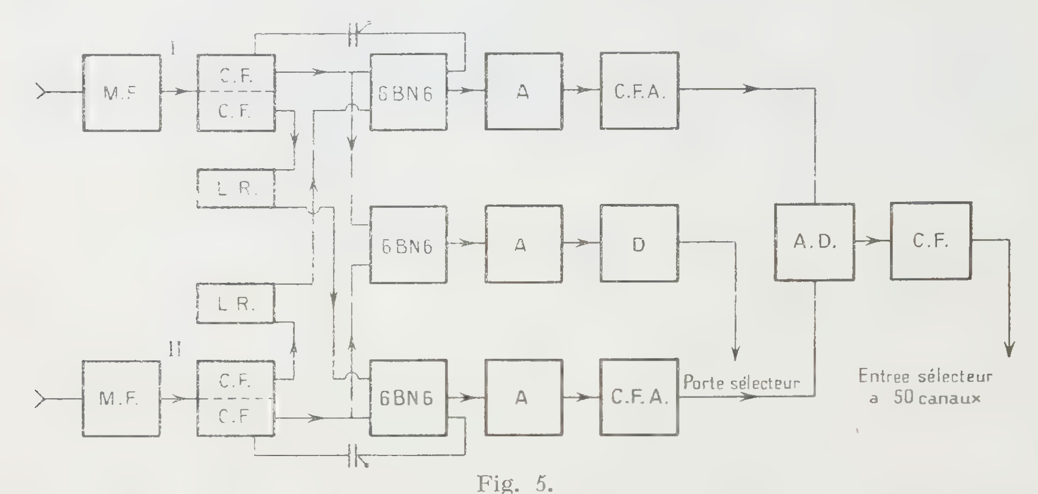


Fig. 5.

M. F., mise en forme ($2\,T = 5.10^{-7}$ s); C. F., cathode follower; A, amplificateur; L. R., ligne à retard ($T = 2.5.10^{-7}$ s); D, discriminateur; A. D., amplificateur différentiel; C. F. A., cathode follower allongeur.

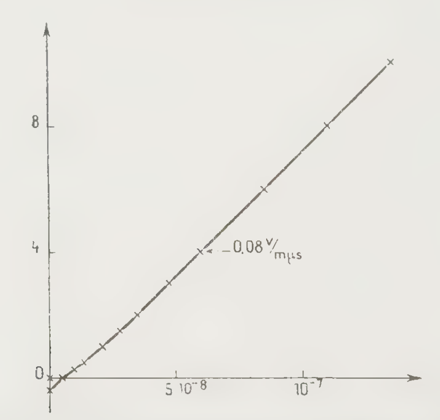


Fig. 6. — Impulsion de sortie du convertisseur temps amplitude en fonction du retard entre les impulsions d'entrée.

Le schéma fonctionnel est représenté sur lafigure 5. Les éléments complémentaires : cathode-follower, amplificateur, allongeur d'impulsions permettent une symétrisation précise des deux voies ainsi que la compensation de la réponse parasite due à la transmission directe par la capacité grille n° 3 anode du 6 BN 6.

La figure 6 donne la réponse du sélecteur réalisé à des impulsions analogues à celles d'un cristal de NaI (Tl) c'est-à-dire temps de montée 0,2 µs temps de décroissance 2 µs. La sortie est indépendante des impulsions d'entrée dès que celles-ci dépassent 3 V.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion inélastique d'électrons avec excitation de la résonance géante de l'oxygène* 16. Note (*) de MM. **Didier Isabelle** et **Georges Bishop**, présentée par M. Francis Perrin.

La diffusion inélastique d'électrons sur le carbone 12 a été récemment [1], [2] étudiée, en vue d'exciter ce noyau dans la région d'énergie correspondant à la résonance géante. D'après les résultats obtenus, il est évident qu'une diffusion importante a lieu. Nous avons commencé une expérience analogue sur l'oxygène 16, car cette méthode offre en plus la possibilité de vérifier la présence d'une structure fine dans la résonance géante de ce noyau [3].

Le faisceau d'électrons fourni par l'accélérateur linéaire d'Orsay avec une énergie variable entre 60 et 150 MeV, est analysé en énergie par un système de double déviation et envoyé dans la salle de cible 250 MeV, où il est focalisé sur une cible constituée par de l'eau ordinaire bidistillée contenue dans un réservoir en aluminium. Ce réservoir a une épaisseur de 2 mm et ses parois heurtées par le faisceau ont chacune une épaisseur de 50 μ. Un récipient vide de mêmes dimensions peut être introduit dans le faisceau pour mesurer le bruit de fond dû à l'aluminium.

Le spectre d'énergie des électrons diffusés à un angle donné est analysé avec un spectromètre magnétique à double focalisation et un compteur Cerenkov. La résolution en énergie de l'ensemble de détection est déterminée par trois facteurs :

— la largeur de la bande d'énergie du faisceau dévié (qui, dans notre cas était de 0,5 %);

— la dispersion de la perte d'énergie par ionisation dans la cible (qui était de l'ordre de 0,4 MeV);

— enfin, la résolution du spectromètre, déterminée par une fente de 0,5 % placée devant le détecteur.

L'expérience consiste en la mesure, en fonction du champ magnétique dans le spectromètre, du nombre d'électrons diffusés correspondant à un nombre donné d'électrons incidents sur la cible. La mesure de la charge correspondante se fait à l'aide d'un mesureur à électrons secondaires [4] préalablement étalonné par rapport à un cylindre de Faraday.

Pour avoir une mesure précise de l'épaisseur de la cible pendant l'expérience, nous utilisons le pic correspondant à la diffusion élastique des électrons sur l'hydrogène.

La figure 1 montre un spectre typique obtenu à $\theta = 60^o$ et $E_0 = 100$ MeV. Il est possible de voir sur ce spectre :

— le pic élastique de l'oxygène 16 (A);

— le pic élastique de l'hydrogène (B);

— et le spectre inélastique sur l'oxygène jusqu'à des énergies d'électrons émergents de 20 MeV.

Le taux de comptage observé à une énergie E doit être corrigé pour les contributions des queues de chaque pic de diffusion ayant lieu à une énergie supérieure à E. Nous avons calculé les contributions dues à deux types de processus :

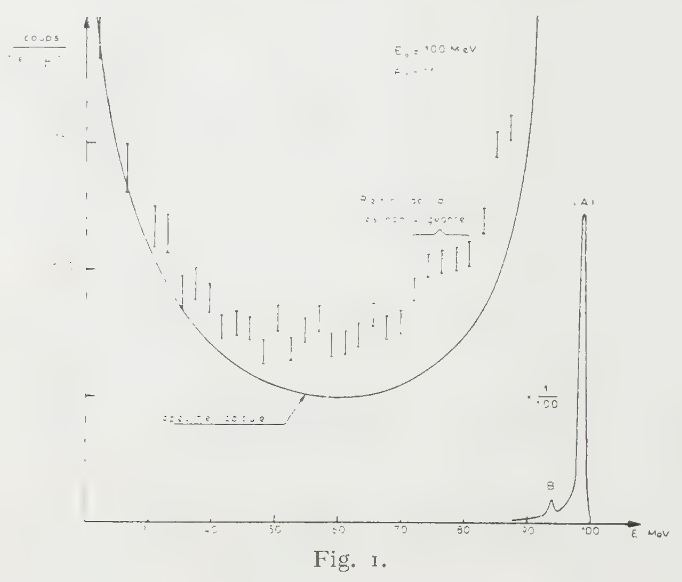


Fig. 1.

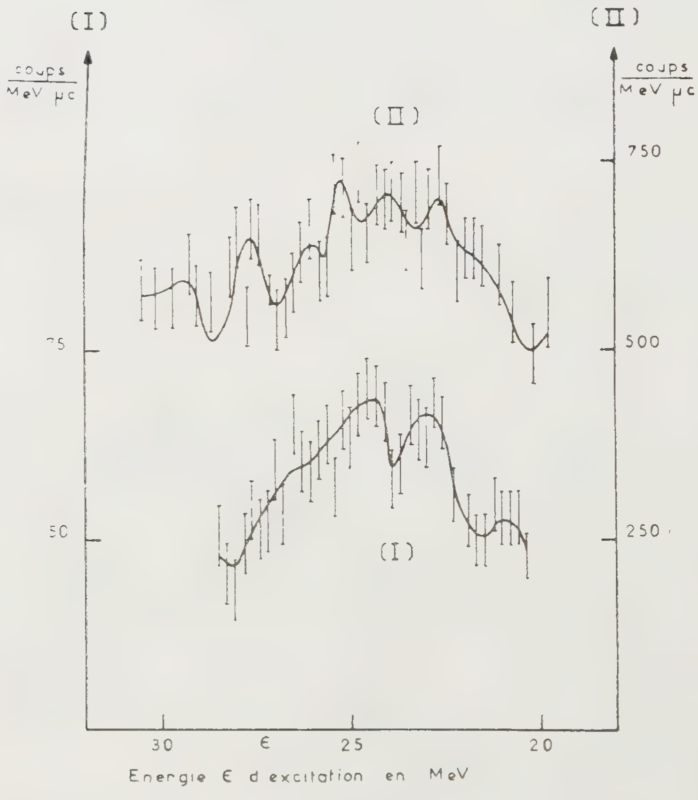


Fig. 2.

1° Les effets proportionnels à l'épaisseur de la cible qui sont dus à l'émission d'un photon au voisinage du noyau qui est responsable de la diffusion nucléaire de l'électron à l'angle θ. Nous devons distinguer deux cas, suivant que la radiation précède ou suit la diffusion, et nous pouvons caractériser chacun d'eux par une section efficace $\Phi(E_0, E, \theta)$ que nous pouvons calculer par intégration de la formule de Bethe et Heitler avec introduction du facteur de forme du noyau;

2° Les effets proportionnels au carré t^2 de l'épaisseur. Ils sont dus à des collisions avec deux atomes successifs; sur le premier, nous avons collision électron-électron ou émission d'un quantum γ, suivie de diffusion nucléaire sur le second, ou l'ordre inverse.

La correspondance du spectre calculée avec le spectre observé, d'une part, près du pic élastique, et, d'autre part, pour des énergies finales basses, nous conduit à croire que nous calculons correctement les contributions à soustraire sous le pic inélastique pour des énergies finales intermédiaires.

La figure 2 montre les spectres obtenus. Nous constatons qu'une structure fine apparaît très clairement sur ces spectres, chaque augmentation brusque du taux de comptage étant suivie d'une diminution lente, exactement comme nous pouvons l'observer dans le cas des pics élastiques.

En abcisse, nous avons porté l'énergie des pics inélastiques comptée à partir du pic élastique; cette énergie correspond à l'énergie ε d'excitation cédée au noyau par l'électron incident selon la relation

$$E_0 = E_f + \varepsilon + \frac{q^2}{2AM},$$

où q est le transfert de quantité de mouvement, et E_0 et E_f sont respectivement l'énergie de l'électron incident et celle de l'électron émergent.

Il est évident que sur les deux spectres, les maximums de la structure fine correspondent aux mêmes énergies d'excitation ε. Mais leur intensité relative varie avec q, ce qui indique que les facteurs de forme correspondant aux transitions individuelles sont différents. Signalons que deux des pics les plus prononcés correspondent à deux niveaux excités à 23,5 et 25,2 MeV.

Ces énergies sont voisines de celles obtenues par le calcul de Elliott et Flowers (6), qui correspondaient aux énergies expérimentales des résonances dans les réactions $N^{15}(p, \gamma)O^{16-7}$ et $O^{16}(\gamma, p)N^{15-8}$.

$N^{15}(p, \gamma)O^{16-7}$ et $O^{16}(\gamma, p)N^{15-8}$.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) W. C. Barber et F. E. Gudden, *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 219.

(2) J. Leiss et R. Taylor, L. H. E. Orsay : Communication privée.

(3) S. Fallieros, et al., University of Maryland : Tech. Rep., n° 149.

(4) G. W. Tautfest et H. R. Fechter, *Rev. Sc. Inst.*, 26, 1955, p. 229.

(5) J. P. Elliott et B. H. Flowers, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 242, 1957, p. 57.

(6) S. G. Cohen et al., *Phys. Rev. Letters*, 3, 1959, p. 433.

(7) E. Finckh et U. Hegel, Universitat Heidelberg : Communication privée.

(*Laboratoire de l'Accélérateur linéaire, Orsay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence des conditions du traitement sur la diffusion parasite dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Jacques Bermond**, Mlle **Claudette Patou** et M. **Maurice Scherer**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

On recherche l'influence, sur la diffusion parasite, de différents paramètres du traitement des émulsions nucléaires, en particulier le glycérinage, le séchage et la température de développement.

L'existence, dans les émulsions nucléaires, de déformations locales (« spurious scattering » ou diffusion parasite) a été trouvée par Biswas, Peters et Rama ([1]).

Ces déformations affectent les mesures de diffusion coulombienne multiple et limitent la détermination des hautes énergies accessibles par la diffusion multiple sur des traces de longueur disponible restreinte.

Un certain nombre de travaux ([1]) à ([6]) ont déjà été consacrés à cet effet.

Aucun de ces travaux n'a porté sur les facteurs du traitement des émulsions nucléaires.

Nous nous sommes proposés de rechercher l'influence sur cette diffusion parasite, des différents stades du traitement de deux types d'émulsions, en portant notre attention en particulier sur le glycérinage, le séchage final et la température de développement.

Méthode expérimentale. — Les mesures de diffusion ont porté sur un lot de pellicules de 400 μ d'épaisseur ([7]) comprenant : sept pellicules N.I.K.F.I. du type R et sept pellicules Ilford G_5 exposées à un faisceau de mésons π négatifs de $(1,5 \pm 0,2)$ BeV/C.

Les pellicules ont été collées sur un support de verre avant traitement, les unes suivant la méthode indiquée par la notice N.I.K.F.I. (collage n° 1), les autres par une des techniques couramment utilisée pour les G_5 ([8]) (collage n° 2).

Le développement a été effectué, par la méthode habituelle des deux températures, en deux séries.

Dans l'une on a utilisé le révélateur indiqué par les laboratoires producteurs des émulsions R, dans l'autre, un révélateur classique pour les G_5 à 24°. D'autre part quelques plaques ont été traitées uniquement à froid (4°,5 C).

Les conditions de fixage et de lavage ont été les mêmes pour toutes les plaques. La dilution du fixateur a été conduite très progressivement, sans manipulation des plaques. Il n'y a pas eu d'autres mouvements de liquide que ceux imposés par le remplacement des solutions.

Deux bains de glycérinage à 2 et 6 % ont été employés et les émulsions ont été séchées de deux façons différentes.

Le premier mode de séchage, dit séchage rapide, s'est effectué à 24° C sous une humidité relative de 56 % avec une forte ventilation. Le deuxième mode, dit séchage lent, s'est effectué sans ventilation, à une température voisine de 22° C et une humidité relative voisine de 75 %.

Méthodes de mesures. — On a effectué deux séries de mesures par la méthode de la flèche, l'une avec des cellules très petites de 15 μ, l'autre avec des cellules de 100 μ sur des segments de trace de pion peu inclinés sur le plan de l'émulsion, parallèles au faisceau et dont on notait également la profondeur moyenne.

Ces deux séries de mesures devaient mettre respectivement en évidence des déformations s'étendant sur une faible longueur de trace (déformations du premier type) et des déformations affectant une plus grande longueur (déformations du deuxième type).

On a calculé la moyenne des valeurs absolues des différences secondes en groupant les segments de traces situés dans chacune des trois tranches de l'émulsion correspondant au 1/3 de l'épaisseur totale. La statistique portait, pour chaque série de mesures, relative à chaque paramètre du traitement et pour chaque tranche d'émulsion, sur environ 400 différences secondes.

Les bruits ont été évalués et éliminés suivant la méthode indiquée par Biswas, Peters et Rama [1]. Le bruit de grains n'a pas été considéré, car il ne nous a pas semblé possible de le séparer de la diffusion parasite. D'autre part les mesures ont été effectuées dans une salle climatisée en température et humidité et n'ont pas été perturbées par les variations de température du microscope. Les bruits de platine ne sont pas intervenus pour les cellules de 15 μ (platine immobile).

Pour chaque couche d'émulsion la comparaison des sommes des différences secondes des deux signes et des différences d'ordre supérieur, a montré qu'il n'existait pas de distorsion générale.

La diffusion coulombienne multiple vraie étant négligeable pour les deux longueurs de cellules considérées aux énergies enregistrées, les différences secondes obtenues après élimination des bruits caractérisent la diffusion parasite.

Résultats. — L'examen des résultats met en évidence de grandes différences suivant les traitements et, pour un même traitement, suivant les couches d'émulsion.

Il semble qu'en moyenne les différents traitements influent de la même façon sur les deux types de déformations considérés.

D'autre part, les émulsions du type R ont présenté plus de déformations que celles du type G_5.

Si on examine séparément les résultats obtenus pour les différentes tranches, on constate que, dans les plaques des types R et G_5, le traitement a peu d'influence sur la tranche superficielle. Il en est sensiblement de même pour la couche profonde (au contact du support) des G_5.

Dans les émulsions G_5, les déformations les plus nombreuses et les plus importantes sont apparues dans la tranche centrale. Par contre, pour les émulsions du type R, elles sont apparues dans la tranche voisine du verre. A ce sujet le mode de collage n° 2 semble donner de meilleurs résultats.

D'une façon générale dans les deux types d'émulsions, ce sont les séchages rapides qui ont provoqué les déformations les plus marquées.

En ce qui concerne le glycérinage il est apparu que le taux de 6 % semblait, quel que soit le mode de séchage, atténuer les déformations du deuxième type.

Les plaques développées à froid ont donné de bons résultats sans toutefois permettre de considérer la température de développement comme un facteur déterminant de la diffusion parasite.

Si les causes de la diffusion parasite ne sont pas apparues nettement, nous pouvons cependant écarter quelques unes des hypothèses avancées

Tout d'abord les bactéries ne nous semblent pas en cause comme l'avaient suggéré certains auteurs, car le fait qu'elles proliféreraient plus particulièrement dans certaines tranches de l'émulsion paraît peu vraisemblable.

L'hypothèse des produits de fixage non éliminés pourrait être justifiée par les résultats des plaques du type R qui sont apparues plus déformées près du verre. Mais ceci n'est pas confirmé dans les émulsions G_5.

Le rôle joué par les conditions de séchage nous incite à penser que les déformations qui provoquent la diffusion parasite trouvent leur cause dans les tensions internes qui se créent dans la gélatine. Ces tensions peuvent être importantes et non homogènes dans le cas d'un séchage rapide dans lequel la faible vitesse de diffusion de l'eau ne peut équilibrer l'évaporation en surface. La non-homogénéité des tensions provoque des glissements dans les couches de gélatine qui entraînent un déplacement des grains développés.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) S. Biswas, B. Peters et Rama, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 41, 1955, p. 154.

(2) H. Fay, *Z. Naturfor*, 10 *a*, 1955, p. 572.

(3) E. Lohrmann et M. Teucher, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 59.

(4) F. A. Brisbout, C. Dahanayate, A. Engler, P. H. Fowler et P. B. Jones, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 1400.

(5) A. J. Apostolakis, S. O. Clarke et J. V. Major, *Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 337.

(6) S. Biswas, N. Durga Prasad et S. Mitra, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 46, 1957, p. 167.

(7) Dimensions des pellicules : 10 cm × 10 cm ; mesures effectuées dans la région centrale.

(8) M. M. Shapiro, *Handbuch der Physik*, 45, Berlin, 1958, p. 399.

(*Laboratoire de Physique corpusculaire, Faculté des Sciences de Caen.*)

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Méthode de discrimination des neutrons et des rayons* γ. Note (*) de MM. **Georges Ambrosino**, **Francis Cambou** et **Jean-Pierre Crettez**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode permettant le tracé de spectres de neutrons en présence de rayons γ avec un scintillateur d'anthracène. Cette méthode, fondée uniquement sur la discrimination des formes d'impulsions, utilise une coïncidence entre une sortie linéaire et une sortie sélective.

De précédents travaux ([1]) ont permis de mettre simplement en évidence les différences de forme des impulsions de scintillation dans un cristal d'anthracène : dans le cas des neutrons, l'intensité de la composante lente est, en valeur relative, 2,4 fois plus grande que dans le cas des rayons γ.

Plusieurs auteurs ont décrit des dispositifs utilisant ces différences de forme de scintillations et destinés à la détection des neutrons en présence de rayons γ. Dans le dispositif d'Owen ([2]), la charge d'espace qui existe entre la dernière dynode et l'anode rend négatives, sur la dernière dynode, les impulsions provenant des photons alors que celles provenant des protons restent positives. Dans le montage de Forte ([3]), une combinaison linéaire des impulsions recueillies sur l'anode et sur une dynode favorise la composante lente des impulsions, ce qui permet une discrimination des neutrons et des rayons γ. Les résultats quantitatifs donnés par Forte sont exprimés en fonction d'un seuil de discrimination. Ainsi les circuits de discrimination utilisés dans ces deux cas font intervenir en même temps la forme et l'amplitude.

Nous avons réalisé un spectromètre à protons de recul qui peut encore fonctionner avec un fond de dix rayons γ pour un neutron. Au réglage limite, toutes les impulsions dues aux protons sont conservées, même les plus petites.

L'appareil comporte un photomultiplicateur 56 AVP et un cristal d'anthracène cylindrique. Le montage comprend trois parties (*fig.* 1).

a. Une sortie prise sur la dixième dynode fournit une représentation linéaire du spectre des impulsions lumineuses, qu'elles soient produites par des neutrons ou des rayons γ.

b. Un circuit discriminateur, analogue à celui de Forte, qui distingue les formes indépendamment de la hauteur des impulsions. Les impulsions anodiques prises sur une résistance de 1 000 Ω interfèrent avec leur propre réflexion obtenue avec une ligne à retard de 1 000 Ω et de 50 ns; le signal se compose d'une partie négative dont la composante lente a été pratiquement éliminée et d'une partie positive absorbée par une diode.

Les impulsions prises sur la 13e dynode sont intégrées avec une constante de temps de l'ordre de 300 ns : ainsi le maximum contient une notable contribution de la composante lente.

On superpose la partie rapide de l'impulsion anodique et l'impulsion de la 13e dynode. Il est donc possible en ajustant le mélange de rendre

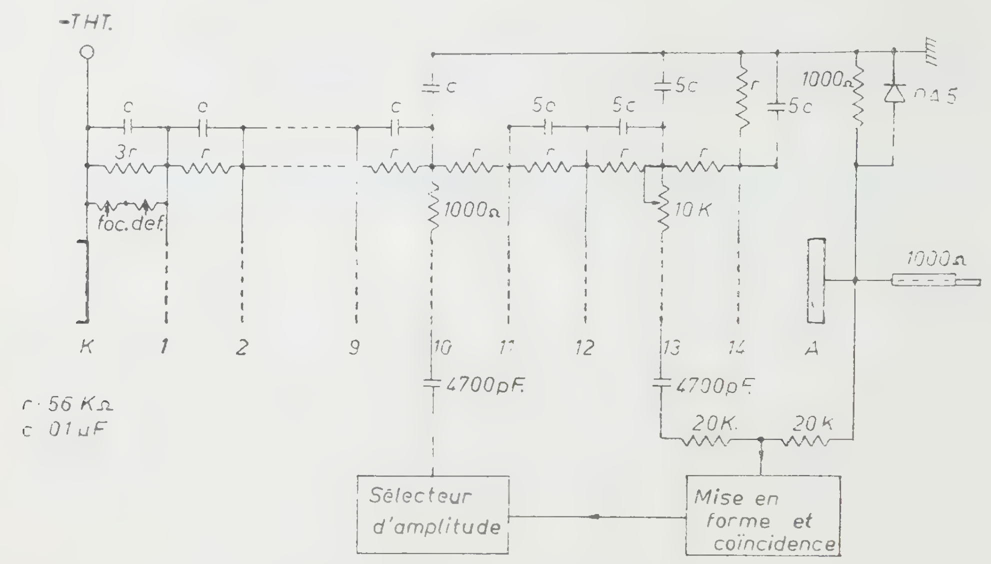


Fig. 1. — Schéma de montage.

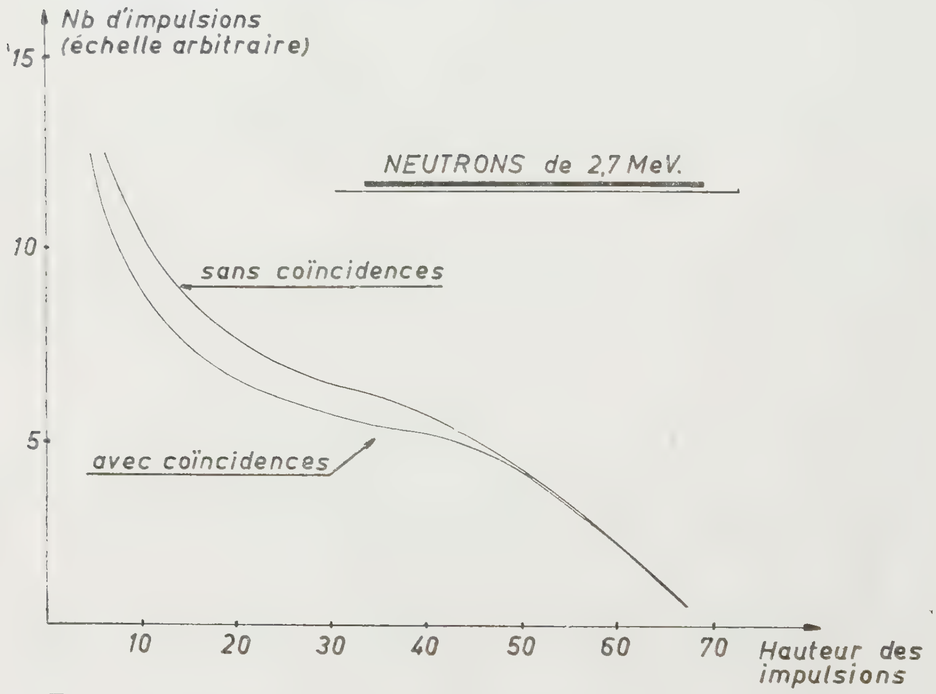


Fig. 2. — Réponse de l'anthracène, pour une irradiation constante, aux neutrons de 2,7 MeV avec et sans coïncidences.

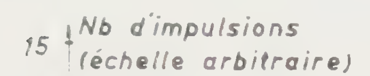
nulles ou négatives les impulsions dues aux rayons γ tout en conservant positives celles dues aux neutrons.

c. Un circuit de coïncidences permet d'éliminer du spectre linéaire les

impulsions qui, n'étant pas positives dans le circuit discriminateur, ne sont pas dues aux neutrons.

Résultats expérimentaux. — La figure 2 représente les spectres des protons de recul dans l'anthracène irradié par des neutrons de 2,7 MeV. La réponse de l'anthracène aux protons d'énergie inférieure à 3 MeV, qui n'est pas linéaire, permet d'expliquer la courbure du spectre à basse énergie.

On trouvera sur la figure 3 la réponse de l'appareil à des sources γ ($^{22}Na + ^{88}Y + Th$); en première approximation, le cristal utilisé fournissait avec les neutrons de 2,7 MeV des impulsions de même hauteur



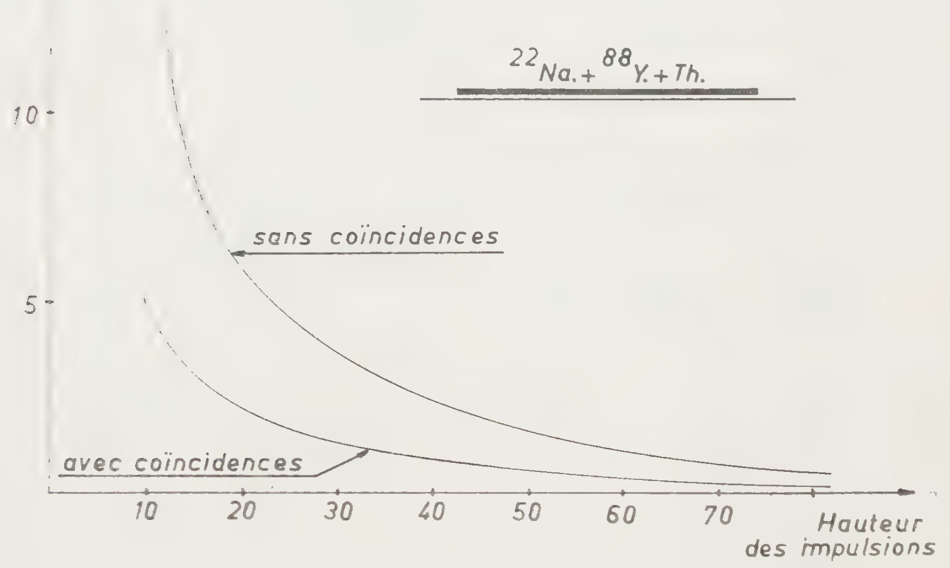


Fig. 3. — Réponse de l'anthracène, pour une irradiation constante, à des rayons γ ($^{22}Na + ^{88}Y + Th$) avec et sans coïncidences.

que celles fournies par les électrons Compton de 1,06 MeV du ^{22}Na. Ces figures montrent que l'utilisation des coïncidences, c'est-à-dire du circuit discriminateur, supprime une grande partie du spectre γ sans perturber celui des protons de recul.

Il est important de noter que la discrimination est exclusivement due aux différences de forme. En consentant à perdre la partie basse du spectre, c'est-à-dire en introduisant une certaine discrimination d'amplitude, la proportion des rayons γ éliminés est encore plus élevée.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) F. Cambou et G. Ambrosino, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1034.

(2) R. B. Owen, *Nucleonics*, 17, n° 9, 1959, p. 92.

(3) M. Forte, *Studia Ghisleriana*, 4e série, 2, 1959, p. 281-305.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'apport des diagrammes de phases à la connaissance des interactions thermodynamiques.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Pierre Desré**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Dans les diagrammes de phases des systèmes métalliques binaires, la courbure du liquidus au voisinage d'un constituant pur est caractéristique du mode d'interaction dans la solution liquide. Dans le cas particulier d'alliages présentant un diagramme de phases avec monotectique, une condition liée aux métaux purs permet de conclure sur la tendance à la démixtion des constituants à l'état liquide.

1. Pour tout système A-B tel que l'équilibre entre la phase liquide (A-B) et le solide pur $\langle A \rangle$ se traduise par la relation :

$$\overline{\Delta G}_A = \overline{G}_{((A))} - G^0_{\langle A \rangle} = L_{f_A} \frac{T - T_{f_A}}{T_{f_A}}. \tag{1}$$

Le calcul de la courbure du liquidus au voisinage de l'axe A peut-être effectué d'abord en différenciant totalement les deux membres de (1),

$$\frac{\partial \overline{\Delta G}_A}{\partial x_A} dx_A + \frac{\partial \overline{\Delta G}_A}{\partial T} dT = \frac{L_{f_A}}{T_{f_A}} dT; \qquad \frac{dT}{dx_A} = \frac{RT\dfrac{\partial \operatorname{Log} a_A}{\partial x_A}}{\dfrac{L_{f_A}}{T_{f_A}} - R \operatorname{Log} x_A + \overline{\Delta S}^{xs}_A} \tag{2}$$

puis on exprime $\left(\dfrac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1}$ par dérivation de (2) et passage à la limite, telle que $x_A = 1$; $T = T_{f_A}$; $\partial \log a_A / \partial x_A = 1$ (loi de Raoult) :

$$\frac{\partial^2 \log a_A}{\partial x_A^2} = \frac{d^2 a_A}{dx_A^2} - 1; \quad \overline{\Delta S}^{xs}_A = 0; \quad \left(\frac{\partial \overline{\Delta S}^{xs}_A}{\partial x_A}\right)_{x_A=1} = 0 \quad \text{et par suite} \quad \left(\frac{dT}{dx_A}\right)_{x_A=1} = \frac{RT^2_{f_A}}{L_{f_A}};$$

$$\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} = \frac{2R^2T^3_{f_A}}{L^2_{f_A}} + \frac{RT^2_{f_A}}{L_{f_A}}\left[\frac{d^2 a_A}{dx_A^2} - 1\right]$$

et finalement

$$\frac{d^2 a_A}{dx_A^2} = 1 + \frac{L_{f_A}}{RT^2_{f_A}}\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} - \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}. \tag{3}$$

1° Si $(d^2 a_A/dx_A^2)_{x_A=1}$ est positif, cela signifie que les écarts à l'idéalité sont positifs. D'où la condition (4) :

$$\frac{L_{f_A}}{RT^2_{f_A}}\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}} - 1. \tag{4}$$

a. Cette inégalité sera vérifiée en particulier, si $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$ et $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$.

Dans le cas où l'élément A satisfait à la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$ et donne avec l'élément allié B un liquidus à courbure positive au voisinage de A, l'écart

à l'idéalité sera positif. On peut citer les exemples suivants : Si-Ag, Si-Al, Si-Sn, etc.

b. Si $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$ avec $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1} < 0$, il n'est pas possible de donner directement le signe de l'écart à l'idéalité. Il faut alors calculer la courbure à l'aide du liquidus, mais ceci est extrêmement imprécis.

c. Cependant, pour les éléments remplissant la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$, s'il y a écart négatif à l'idéalité ceci se traduit nécessairement par une courbure négative au voisinage de A. En effet si

$$(5) \qquad \left(\frac{d^2 a_A}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0 : \quad \frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0 \quad \text{et par suite} \quad \left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0.$$

Pour les alliages Mn-Si; Ni-Si; Pt-Si, dont on connaît les écarts négatifs à l'idéalité, on vérifie bien que $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1}$ est négatif.

2° Un écart négatif à l'idéalité est exprimé par l'inégalité (4') :

$$(4') \qquad \frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}} - 1.$$

a. Celle-ci sera en particulier vérifiée si $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=} < 0$ et $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$. Or la plupart des éléments métalliques satisfont à cette dernière condition, par conséquent, si le liquidus au voisinage des constituants purs présente une courbure négative, les écarts à l'idéalité seront nécessairement négatifs.

La plupart des diagrammes de phases de systèmes comportant des composés définis entrent dans cette catégorie.

b. Si $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$ il faut alors calculer la courbure...

c. Cependant, pour les éléments remplissant la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, s'il y a écart positif à l'idéalité, ceci se traduit nécessairement par une courbure positive au voisinage du corps pur; en effet, si $(d^2a_A/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$:

$$\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > 0 \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > 0.$$

Des exemples nombreux sont fournis par les systèmes formant des monotectiques [1]. Si, A étant l'élément à plus haut point de fusion, $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, ces systèmes présentent la courbure positive. En effet, la plupart de ces alliages sont le siège d'interactions simples dominées par l'effet de volume [1], qui se traduisent par des écarts positifs à l'idéalité pour toute la gamme de concentration. Quelques exceptions cependant attestent d'interactions plus complexes. Tel est le cas du système Ag-Bi [2] : la courbure négative au voisinage de $x_{Ag} = 1$ montre que les écarts sont négatifs (*cf.* 2°, *a*). Le point d'inflexion pour $x_{Ag} = 0,5$ montre la tendance aux écarts positifs pour les alliages plus riches en Bi.

2. Dans le cas particulier des systèmes formant un monotectique, il est également possible d'étudier le signe de la courbure du liquidus au voisinage du point eutectique.

1° D'une façon générale, cette partie du liquidus relative à l'équilibre (AB) $\rightleftharpoons$ < A > répond à l'équation linéaire ([2]) $\text{Log}\, x_A = f(1/T)$,

$$\text{Log}\, x_A = -\frac{\overline{\Delta H}_A + L_{f_A}}{R}\frac{1}{T} + \frac{\overline{\Delta S}_A^{xs}}{R} + \frac{L_{f_A}}{R},$$

après calcul de dT/dx_A et d^2T/dx_A^2 on voit que $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=x_{AE}} < 0$ si

$$\frac{\overline{\Delta H}_A + L_{f_A}}{R}\frac{1}{T} > 2. \qquad (6)$$

Si $L_{f_A}/RT > 2$ (7), (6) sera vérifié *a fortiori* car $\overline{\Delta H}_A > 0$.

Or, pour $T = T_{\text{Eutectique}} \# T_{f_B}$, (7) s'écrit $L_{f_A}/RT_{f_B} > 2$.

RT_{f_A}/L_{f_A} est une constante k caractéristique de A; il suffit donc, pour que (6) soit vérifié qu'on ait $T_{f_A}/kT_{f_B} > 2$. En général, RT_{f_A}/L_{f_A} est inférieur à 1. Dans le cas le plus défavorable, il suffira que $T_{f_A}/T_{f_B} > 2$, condition presque toujours vérifiée, d'où résulte une courbure négative au voisinage du point eutectique.

Alliage.	$\frac{T_{f_A}}{T_{f_B}}$.	k.	$\frac{T_{f_A}}{kT_{f_B}}$	Courbure.
Ag Na	4,6	0,910	–	< 0
Al Hg	4	0,739	–	< 0
Al In	2,2	0,739	–	< 0
Cu Bi	2,5	0,868	–	< 0
Cu Sb	2,3	0,868	–	< 0
Cu Tl	2,4	0,868	–	< 0
Zn Ga	2,3	0,789	–	< 0
Al Sn	1,85	0,739	2,5	< 0

2° Lorqu'on est en présence de monotectique à interactions simples et que $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, conditions plus restrictives que pour (2, 1°) mais qui représentent cependant la presque totalité des cas, on montre que $(d^2T/dx_A^2)_{x_A=1}$ est positif, (*cf.* 1, 2°, *c*) et que, par suite, la courbure change de signe entre $x_A = 1$ et $x_A = x_{AE}$.

Il y a donc obligatoirement au moins un point d'inflexion ou une discontinuité due à une démixtion dans l'état liquide.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) *Comptes rendus*, **250**, 1960, p. 1049.

([2]) *Comptes rendus*, **249**, 1959, p. 1664.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Influence de la structure des raies de résonance paramagnétique électronique sur la polarisation dynamique des noyaux.* Note (*) de MM. **Jean-Loup Motchane** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

La polarisation nucléaire dynamique dans les solides paramagnétiques à raie de résonance électronique inhomogène est étudiée en fonction du champ de saturation.

Dans des publications antérieures ([1]), ([2]) on a décrit un nouvel effet de polarisation dynamique des noyaux en présence de centres paramagnétiques, effet qui a été appelé double effet ou effet solide. Le coefficient d'augmentation de la polarisation a été calculé dans le cas où un spin électronique et un spin nucléaire étaient en interaction statique ([3]) et dans le cas où la polarisation nucléaire s'étendait par diffusion à une phase liquide ([4]). Les calculs de (3) ont été faits avec l'hypothèse de l'homogénéité de la raie de résonnance électronique.

Le but de la présente Note est d'étudier la polarisation dynamique dans le cas où la raie électronique est inhomogène. Les centres paramagnétiques sont supposés assez nombreux pour rendre négligeable l'effet de la diffusion.

Les notations utilisées sont celles de ([3]). Soit ν'_e la fréquence de résonance électronique d'un « paquet de spins » de la raie inhomogène, ν_N la fréquence de résonance nucléaire des noyaux polarisés, S_0 et I_0 la polarisation électronique et nucléaire à l'équilibre, $w = \frac{1}{2t_1}$ et $w\gamma$ les probabilités de relaxation électronique et nucléaire.

On appelle : $w\alpha_0$ la probabilité de relaxation aux fréquences $\nu'_e \pm \nu_N$; $w\alpha_1$, $w\beta_1$ et $w\delta_1$ les probabilités des transitions induites par le champ magnétique tournant (champ saturant) aux fréquences $\nu'_e + \nu_N$, $\nu'_e - \nu_N$ et ν'_e respectivement.

La polarisation nucléaire dynamique I_z est dans ces conditions :

$$(1) \qquad I_z = \frac{1}{D}[(2\alpha_0 + 2\gamma)(2\alpha_0 + 2 + \alpha_1 + \beta_1 + 2\delta_1)I_0 + (2\alpha_0 + 2)(\alpha_1 - \beta_1)S_0],$$

avec

$$D = (2\alpha_0 + 2\gamma)(2\alpha_0 + 2 + \alpha_1 + \beta_1 + 2\delta_1) + (2\alpha_0 + 2 + 2\delta_1)(\alpha_1 + \beta_1) + 4\alpha_1\beta_1.$$

La formule (1) est une généralisation immédiate de la formule (5) de ([3]).

On peut écrire

$$\frac{I_z}{I_0} = \frac{S_0}{I_0} f_1(\nu'_e) + (2\alpha_0 + 2\gamma) f_2(\nu'_e),$$

$f_1(\nu'_e)$ et $f_2(\nu'_e)$ définies par la formule (1), sont des fonctions de ν'_e par l'intermédiaire de α_1, β_1 et γ_1.

On sait que

$$\alpha_1 = \alpha_0 s g(\nu'_e, \nu - \nu_N),$$
$$\beta_1 = \alpha_0 s g(\nu'_e, \nu + \nu_N),$$
$$\delta_1 = s g(\nu'_e, \nu).$$

ν est la fréquence du champ magnétique tournant, s est le paramètre de saturation d'un paquet de spin ($s = \gamma_e^2 H_1^2 t_1 t_2$, où t_2 est le temps de relaxation spin-spin, H_1 le champ tournant de saturation et γ_e le rapport gyromagnétique de l'électron). $g(\nu'_e, \nu)$ est le profil de la courbe de résonance d'un paquet de spin.

Si $G(\nu'_e)$ est la fonction de répartition normalisée des fréquences ν'_e (profil de la raie de résonance inhomogène) le coefficient d'amplification moyen $\rho = \dfrac{\bar{I}_z}{I_0}$ s'écrira

$$\rho = \frac{S_0}{I_0}\bar{f}_1 + (2\alpha_0 + 2\gamma)\bar{f}_2$$

avec

$$\bar{f}_i = \int_0^\infty f_i(\nu'_e)\, G(\nu'_e)\, d\nu'_e \qquad (i = 1, 2)$$

Le calcul des $\bar{f}_i$ se simplifie si l'on remarque que α_1, β_1 et δ_1 n'ont de valeur notable que dans des intervalles petits situés respectivement autour des fréquences $\nu - \nu_N$, $\nu + \nu_N$ et ν.

Si l'on admet que la fonction de répartition $G(\nu'_e)$ a une forme de Lorentz et si l'on pose

$$G(\nu'_e) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu'_e - \nu_0)^2},$$

où ν_0 est la fréquence centrale de la fonction de répartition, on obtient l'expression suivante pour le coefficient d'amplification dans le cas où $\nu = \nu_0 \mp \nu_N$:

$$\rho = 1 \pm A \frac{T_2}{t_2} \frac{\nu_0}{\nu_N} as(1 + as)^{-\frac{1}{2}} \Phi^{-1}(s) \tag{2}$$

avec

$$\Phi(s) = 1 + \frac{1 + 3B}{1 + B} \frac{T_2}{t_2}(1 + as)^{\frac{1}{2}} + \frac{3B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^2 (1 + as) + \frac{B}{1 + B}\left(\frac{T_2}{t_2}\right)^3 (1 + as)^{\frac{3}{2}},$$

$$a = \frac{\alpha_0}{2(\alpha_0 + \gamma)},$$

$$A = \frac{4\nu_N^2}{4\nu_N^2 + \dfrac{1}{4\pi^2 T_2^2}} = \frac{1}{1 + B}, \qquad B = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi\nu_N T_2}\right)^2.$$

La formule (2) montre que le caractère inhomogène de la raie électronique affecte de façon sensible la croissance du coefficient d'amplification de la polarisation nucléaire en fonction du champ de saturation, et ceci quelle que soit la valeur relative de ν_N et de la demi-largeur à mi-hauteur $1/2\pi T_2$ de la

fonction de répartition $G(\nu'_e)$. On a supposé que $G(\nu'_e)$ était une fonction de Lorentz pour expliciter les calculs mais les résultats gardent la même forme lorsqu'on représente $G(\nu'_e)$ par une autre fonction, ayant l'allure d'une courbe en cloche.

Les calculs précédents peuvent s'étendre dans les cas où la diffusion intervient.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) E. Erb, J.-L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2121.

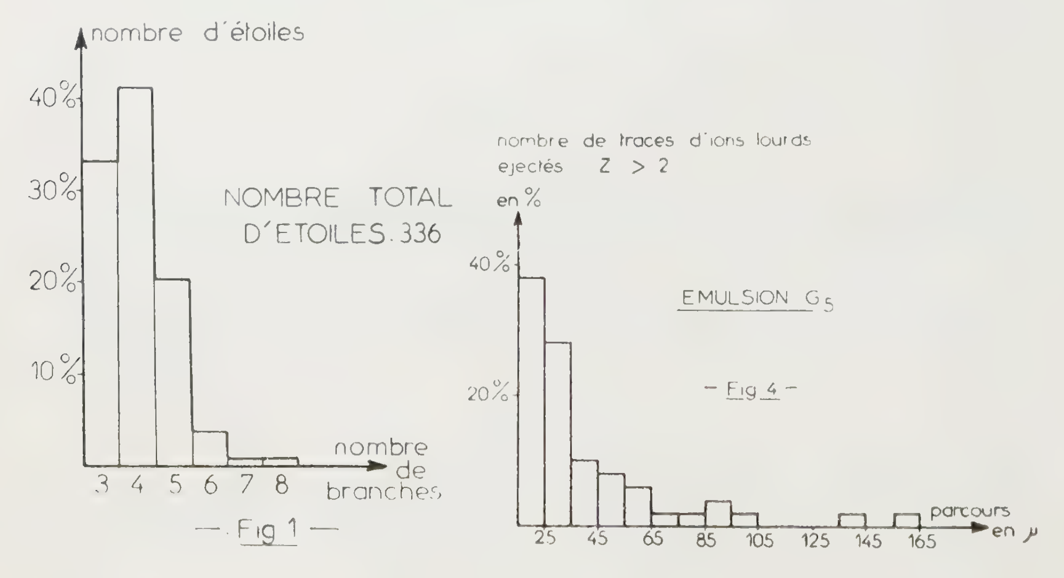
(2) A. Abragam et W. G. Proctor, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 2253.

(3) J.-L. Motchane et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, **21**, 1960, p. 194.

(4) H. C. Torrey, J. Korringa, D. O. Seevers et J. Uebersfeld, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 1959, p. 418.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude préliminaire des réactions nucléaires provoquées par des ions Néon 20 de 200 MeV dans les émulsions ionographiques.* Note de MM. **Raymond Pfohl**, Mlle **Christiane Gegauff** et M. **Jean-Pierre Lonchamp**, présentée par M. Francis Perrin.

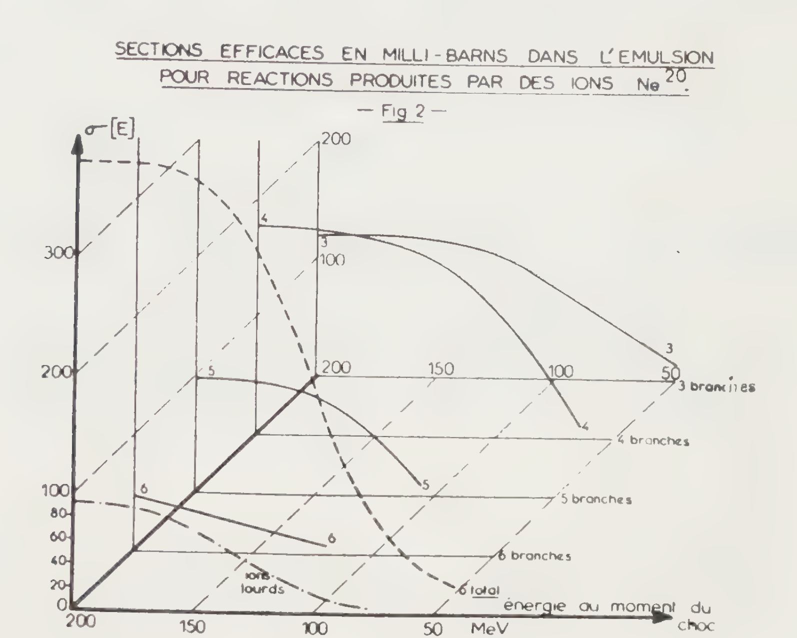
Les réactions nucléaires provoquées par des ions lourds ont fait l'objet d'un certain nombre d'études récentes. Les méthodes d'investigations utilisées sont d'une part, les méthodes radiochimiques [1], d'autre part, les méthodes de compteur [2]. La technique des émulsions ionographiques semble particulièrement intéressante pour ce genre d'étude. Mentionnons par exemple dans ce domaine les travaux de Miller pour des ions de ^{12}C [3] et ceux de Parfanovitch pour les ions de ^{14}N et ^{16}O [4]. Nous nous proposons

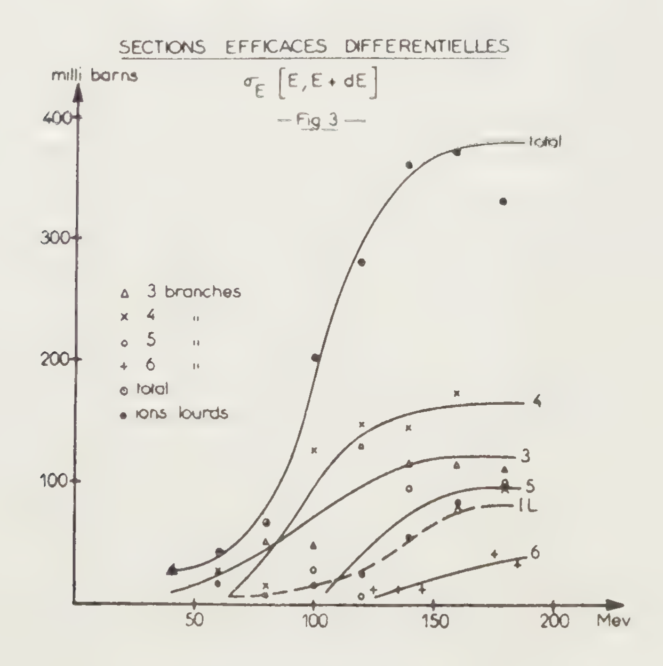


d'étudier les réactions produites par interaction des ions ^{20}Ne avec les constituants des émulsions ionographiques Ag, Br, C, N, O, H. Les émulsions utilisées sont du type Ilford G_5, C_2 qui ont été exposées aux ions ^{20}Ne accélérés à 200 MeV par l'accélérateur linéaire de Berkeley [5]. Les émulsions G_5 sont favorables pour discriminer des ions lourds. Les émulsions C_2 sont plus favorables pour la discrimination entre particules légères. Dans une première partie de ce travail, nous exposons d'abord quelques résultats expérimentaux. La répartition des « étoiles » en fonction du nombre de branches est reproduite sur la figure 1.

L'histogramme portant sur 336 étoiles montre un maximum pour quatre branches. Nous avons étudié la section efficace d'interaction en fonction de l'énergie de l'ion incident au moment du choc. Cette énergie est déduite de la relation parcours-énergie des ions ^{20}Ne dans l'émulsion [Barkas [5]].

La figure 2 représente les sections efficaces pour une énergie $E \leq E_i$ en fonction de E_i (énergie cinétique au moment du choc), pour toutes les étoiles (σ_t), puis pour les étoiles à 3, 4, 5 et 6 branches séparément.





La figure 3 représente les sections efficaces différentielles en fonction de l'énergie pour un intervalle (E, E + dE). La courbe IL représente la section efficace différentielle pour les ions lourds éjectés. L'étude des diverses courbes nous montre que les étoiles à 3, 4, 5, 6, 7 et 8 branches apparaissent progressivement pour des valeurs de E croissantes. Dans le

domaine d'énergie considéré, pour voir apparaître une étoile ayant une branche en plus, il faut une augmentation d'énergie minimale d'environ 30 MeV. Nous avons également étudié le nombre moyen de branches des étoiles en fonction de l'énergie E. Ce nombre est croissant de $3,1 \pm 0,4$ à $4,3 \pm 0,3$; ce qui est en accord avec nos graphiques précédents.

Nous avons porté une attention particulière aux ions lourds $Z > 2$ éjectés au cours des réactions nucléaires étudiées. Pour discriminer les ions lourds, nous utilisons les résultats du groupe de méthodologie du laboratoire concernant l'amincissement des traces d'ions lourds [6]. Le pourcentage d'ions lourds dans nos réactions est de 40 % ± 2 %.

La figure 4 nous donne l'histogramme des parcours des ions lourds éjectés. Nous avons étudié la répartition angulaire des ions lourds. Il y a une très forte collimation vers l'avant. Pour finir, nous avons comparé la répartition angulaire de toutes les branches dans le système du laboratoire avec celle des ions lourds pour des secteurs de 60°. Le tableau résume ces résultats.

Angle de l'incident jusqu'au centre du secteur	0°.	± 60° (moyenne).	± 120° (moyenne).	180°.
Toutes branches	53,4 %	15,6 %	6,6 %	2,1 %
Ions lourds	85,5	7,2	–	–

(1) Beydon, Crut et Olkowsky, *Nucl. Phys.*, 2, 1956-1957, p. 619-623.

(2) Zucker, *Congrès de Paris*, 1958.

(3) Miller, *Thèse*, U. C. R. L., 1902 (1952).

(4) Parfanovitch, *J. E. T. P.*, 31, 1956, p. 188.

(5) Barkas, *U. C. R. L.*, 8763 (1959), (Plaques mises à la disposition de M. le Professeur P. Cüer par W. Barkas.)

(6) Ch. Gegauff, *Thèse*, Strasbourg, 1959 (sous presse aux *Annales de Physique*); Ch. Gegauff, J. P. Lonchamp, *Nuovo Cimento*, X, vol. 16, p. 520-531.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la chaleur de réaction de l'échange ionique calcium-baryum dans la montmorillonite.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Leibenguth** et **Raymond Wey**, présentée par M. Francis Perrin.

En déterminant la constante d'équilibre pour la réaction :

$$\text{Montmorillonite Ca} + \text{Ba}^{++} = \text{MtBa} + \text{CA}^{++}$$

à différentes températures, on a pu calculer la variation d'enthalpie correspondante. Cet échange ionique est pratiquement indépendant de la température.

On peut calculer l'effet thermique (ΔH) d'une réaction en phase condensée connaissant la variation en fonction de la température de la constante d'équilibre thermodynamique K correspondante. On applique l'isochore de van't Hoff sous la forme

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

La difficulté essentielle est de déterminer la constante d'équilibre pour une réaction d'échange d'ions. Il ne suffit pas de connaître l'activité des ions en solution, il faudrait également mesurer l'activité des ions adsorbés.

Utilisant un raisonnement thermodynamique plus général, Gaines et Thomas (1) ont résolu le problème pour des échangeurs « modèles » satisfaisant aux conditions suivantes :

— leur structure est inaltérable, ils possèdent un nombre fixe de sites d'échange de cations par unité de masse d'adsorbant;

— ils ne prélèvent de la solution que de l'eau en dehors des cations échangeables.

Nous avons vérifié que dans le cas de l'échange :

$$\text{Montmorillonite Ca} + \text{Ba}^{++} \rightleftharpoons \text{Mt} - \text{Ba} + \text{Ca}^{++},$$

l'argile utilisée satisfait aux conditions du modèle ci-dessus.

En appliquant les raisonnements de Gaines et Thomas on peut alors calculer la constante d'équilibre par la relation

$$\text{(1)} \qquad \text{Log}\,K = \int_0^1 \text{Log}\,K'\, d\left(\frac{q}{Q}\right) - (^n\text{Ba} - {}^n\text{Ca})\,\text{Log}\,a_s,$$

où

$$K' = \frac{(\text{Ca}).\gamma_{\text{Ca}}[\text{Ba}]}{(\text{Ba}).\gamma_{\text{Ba}}[\text{Ca}]},$$

$(\text{Ca}).\gamma\,\text{Ca}$ étant l'activité de l'ion Ca en solution;

[Ca] étant la concentration de l'ion Ca dans l'argile;

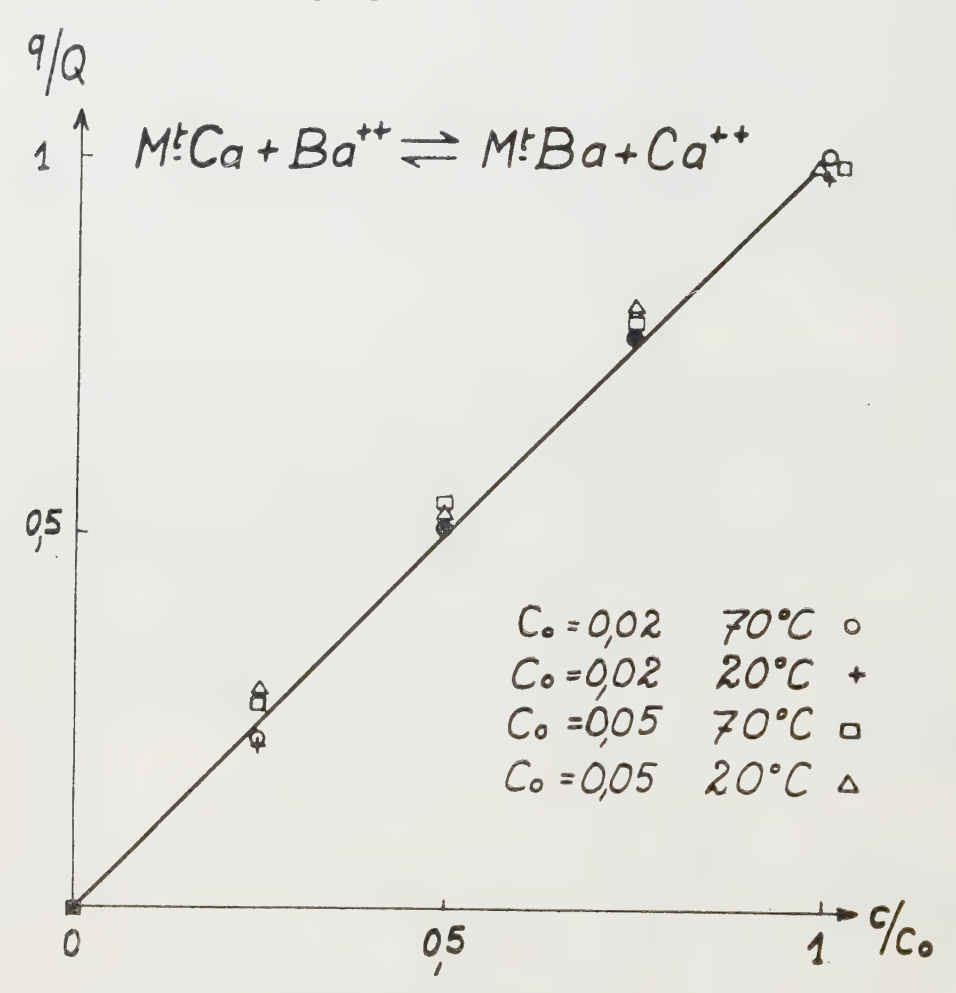
$$\frac{q}{Q} = \frac{[\text{Ba}]}{[\text{Ba}] + [\text{Ca}]},$$

la fraction de la capacité d'échange de cations de l'argile qui est saturée par Ba^{++};

^{n}Ba, ^{n}Ca, le nombre de molécules d'eau adsorbée par l'argile Ba et Ca;

a_s, l'activité de l'eau adsorbée par l'argile.

On raisonne sur une quantité d'argile contenant 1 équiv-g de cations échangeables; pour la montmorillonite dont la capacité d'échange de cations est de 1,05 équiv-g par kilogramme d'argile calcinée à 1000° C, l'unité de poids sera de 950 g.



Pour déterminer K il faut connaître un ensemble de valeurs K′ correspondant à une isotherme d'adsorption complète (q/Q variant de 0 à 1) obtenue en mettant l'argile en contact avec des solutions de force ionique et de température constantes et dont seul $c/c_0 = (Ba)/[(Ba) + (Ca)]$ varie.

A des températures inférieures à 75° C on a utilisé le mode opératoire suivant : un tube de verre est rempli d'agrégats orientés de montmorillonite-Ca non dispersables dans l'eau. On constitue ainsi une colonne qu'on fait traverser par une solution de c/c_0 connu; exemple : solution 0,02 N en Cl^-, 0,005 N en Ba, 0,015 N en Ca, c'est-à-dire $c/c_0 = 0,25$.

L'équilibre est atteint lorsque la solution sortant de la colonne a même composition que la solution injectée. On lave rapidement la colonne à l'eau et détermine la teneur en Ba et Ca échangeable de l'argile. On peut alors calculer q/Q et K' pour la valeur c/c_0 choisie.

En même temps, les valeurs expérimentales permettent de vérifier la constance de la capacité d'échange de cations (Q).

Le tube de verre formant colonne est entouré d'un manchon dans lequel circule de l'eau à température constante, on peut ainsi fixer également la valeur de cette variable.

Pour vérifier la validité du raisonnement de Gaines et Thomas, il faut déterminer au moins deux isothermes d'adsorption pour une même température mais pour des solutions de force ionique différente. On obtient ainsi deux valeurs de K qui doivent être identiques.

Nous avons donc déterminé les isothermes d'adsorption à 30 et 70° C pour des solutions de force ionique correspondant à $c_0 = 0{,}02$ et 0,05 N en Cl^-.

Les résultats sont donnés sous forme graphique : en abscisse c/c_0, en ordonnées q/Q. Aux erreurs expérimentales près les points se situent sur la droite correspondant à $K' = 1$, quelle que soit la valeur de c_0 et de la température. L'intégrale de l'équation (1) est donc nulle dans tous les cas. Mais pour déterminer K il faut également évaluer le second terme de l'équation (1). La valeur de a_s est certainement différente de 1 puisque l'eau est adsorbée. Nous avons déterminé la différence des quantités d'eau adsorbées par les argiles Ca et Ba : elle est pratiquement nulle; il en résulte donc que la constante thermodynamique de l'échange Ca, Ba dans la montmorillonite est égale à l'unité aussi bien à 30 qu'à 70° C. Pour savoir si ΔH est réellement nul nous avons effectué des essais à 220° C; on opère en autoclave et l'on met l'argile au contact avec la solution lorsque la température d'expérience est atteinte. Des contacts successifs sont nécessaires pour obtenir l'équilibre, à chaque fois on renouvelle la solution c/c_0 choisie.

La détermination de la distribution ionique à l'équilibre confirme que la capacité d'échange de cations de l'argile est indépendante de la température mais l'argile adsorbe légèrement plus de Ba que de Ca, K' correspondant à 1,2 au lieu de 1. En admettant qu'à cette température K' est toujours égal à K, on détermine pour ΔH une valeur voisine de 0,3 kcal. La réaction d'échange étudiée est donc très faiblement endothermique car elle correspond à l'échange de 1 équiv-g de Ca par Ba, c'est-à-dire à 950 g de montmorillonite. En pratique, on pourra donc toujours négliger cet effet thermique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) G. L. Gaines et H. C. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 714.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation d'oxydes et de sulfures de rhénium et étude de leurs spectres X d'absorption.* Note (*) de Mlles **Suzanne Tribalat, Marie-Louise Jungfleisch** et M. **Vincent Collet**, présentée par M. Francis Perrin.

Les oxydes et sulfures de rhénium ont été préparés en apportant quelques modifications aux méthodes déjà décrites. Les spectres d'absorption X de ces composés ont ensuite été étudiés dans la région L.

Dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Chimie-Physique sur les spectres d'absorption X des composés du rhénium, nous avons été amenés à préparer les oxydes et sulfures de rhénium et à étudier leurs spectres X d'absorption dans la région L.

Préparation des composés. — Les composés de rhénium ont été préparés et analysés (en mai 1959) par les méthodes classiques; les références bibliographiques figurent dans les ouvrages généraux concernant le rhénium [1]. Cependant nous avons apporté quelques modifications en particulier en ce qui concerne la préparation du disulfure.

Re_2O_7. — Nous avons obtenu l'oxyde supérieur en oxydant 5 g de rhénium par l'oxygène entre 370 et 490° en 1 h 45 mn dans un tube de pyrex suivi d'ampoules pour condenser le produit. L'oxyde a été redistillé deux fois puis enfermé dans un sachet de polyéthylène à l'abri de l'humidité. Le spectre a été pris à travers le produit ensaché pour éviter la formation d'acide perrhénique.

ReO_3 *et* ReO_2. — Le trioxyde a été préparé par chauffage du complexe heptoxyde et dioxane à 150° sous azote pendant 1 h 30 mn. Il n'est pas utile d'opérer en ampoule scellée. Après séchage 1 h sous vide à 200°, le titre était de 99,4 %.

Une partie du trioxyde a été transformé en dioxyde par chauffage sous vide. Un mécanisme a été proposé par Deschanvres pour cette réaction [2]. Nous avons chauffé à 650-680° pendant 1 h. Le produit obtenu peut être considéré comme pur aux erreurs d'analyse près.

Re_2S_7 *et* ReS_2. — Nous avons précipité l'heptasulfure par l'hydrogène sulfuré à partir de 16 g de perrhénate de potassium dissous dans 500 ml d'acide chlorhydrique 4 N. Titre en Re_2S_7 après les différents lavages et le séchage : 100 %. D'après Noddack, Re_2S_7 se décompose complètement en ReS_2 à 600° sous vide ou sous azote. En fait, la transformation n'est pas complète à cette température, ce que Traoré [3] a, de son côté, constaté en même temps que nous et il est nécessaire d'opérer à température plus élevée.

Après 2 h à 680-730° sous azote, nous avons obtenu un produit qui lavé au sulfure de carbone et séché titrait 89 % de ReS_2. Nous avons admis pour le calcul que l'autre constituant était Re_2S_7. Après 5 h à 730-750°,

le rapport molaire S/Re est de 2,01. Nous considérons donc le produit obtenu comme pur aux erreurs d'analyse près. Sous vide les résultats sont très comparables.

Mme Bonnelle et Mlle Guiral ont examiné les diagrammes de diffraction X de nos différents sulfures de rhénium. Pour le plus pur de nos échantillons de disulfure, le diagramme de Re_2S_7 n'apparaît plus.

Spectres X. — Afin de nous placer dans des conditions identiques pour la série des composés, nous avons repris le spectre d'absorption L du métal. Nous avons retrouvé les valeurs des longueurs d'onde données par Mlle Y. Cauchois ([4]), valeurs que nous avons conservées dans le tableau.

Les épaisseurs des écrans absorbants ont été déterminées suivant la méthode déjà décrite ([5]).

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Mlle I. Manescu ([6]) relatifs à ReO_2, 2 H_2O et K ReO_4.

Les positions des discontinuités des composés se trouvent déplacées vers les grandes fréquences par rapport à celle du métal. Ce déplacement est fonction de la valence et du type de composé. On peut noter cependant qu'à degré de valence égal le déplacement est plus important pour l'oxyde que pour le sulfure correspondant.

Il existe des raies blanches pour tous ces composés sur les spectres d'absorption L_{III} et L_{II}. Les structures d'absorption comprennent deux bandes noires, la première (α) nette à deux maximums, la seconde (β) plus floue.

Les valeurs numériques contenues dans le tableau sont relatives aux positions de la discontinuité, de la raie blanche et des deux maximums de la première structure α.

Les valeurs sont données avec une précision de $\pm$ 0,05 uX dans les colonnes 1 et 3 du tableau.

	L_{III}.		R. B.		α 1er Max.		α 2e Max.	
	λ(uX).	Δ(eV).	λ(uX).	δ(eV).	λ(uX).	δ(eV).	λ(uX).	δ(eV).
Re Métal ([4])	1174,63	0	1174,05	5,3	1172,9	14,9	1171,6	27,2
ReO_2	1174,32	2,82	1173,67	5,9	1172,6	15,4	1171,8	22,7
ReO_3	1174,23	3,64	1173,62	5,5	1172,2	18,2	1171,1	28,2
Re_2O_7	1174,09	4,84	1173,47	4,2	1172,5	14,6	1171,0	28,2
ReS_2	1174,34	2,63	1173,71	3,3	1172,9	12,9	1171,8	22,8
Re_2S_7	1174,17	4,14	1173,64	4,8	1172,8	12,3	1172,2	18,0

Δ(eV), différence d'énergie entre les discontinuités des composés et celle du métal;
δ(eV), différences d'énergie entre les structures et les discontinuités respectives.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) S. Tribalat, *Rhénium et technétium*, Gauthier-Villars, Paris, 1957 et *Traité de Chimie minérale* de P. Pascal, 16, Paris, 1960.

([2]) A. Deschanvres, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1217.

([3]) K. Traore, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 280.

([4]) Y. Cauchois, *J. Phys.*, 8, 1937, p. 267.

([5]) V. Collet, *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, 1959.

([6]) I. Manescu, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1010.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul des niveaux d'énergie de l'ion positif du butadiène.* Note (*) de M. **Jean-Claude Lorquet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cet ion a déjà été étudié antérieurement par une application complète de la méthode des orbitales atomiques [1] ainsi que par un traitement d'interaction de configuration complet appliqué à l'état fondamental uniquement [2]. Nous avons repris le calcul des niveaux électroniques de l'ion, pour la forme trans de la molécule, en utilisant la méthode du champ self-consistant suivie d'un traitement complet d'interaction de configuration. Dans tous ces calculs, on ne considère explicitement que les trois électrons π, et l'on remplace les 26 autres électrons σ par un potentiel effectif. Les données expérimentales indiquent en effet que c'est un électron π qui est arraché à la molécule au cours de l'ionisation.

Pour les raisons que nous avons exposées précédemment [3], nous avons utilisé les mêmes orbitales atomiques pour la molécule et pour l'ion, ce qui nous a permis d'extraire les intégrales atomiques du travail de Parr et Mulliken sur la molécule neutre [4]. Pour les itérations, nous avons utilisé la méthode des conditions de self-consistance de Lefebvre [5] en utilisant au départ les orbitales self-consistantes de la molécule neutre calculées par Parr et Mulliken. Le premier tableau ci-dessous donne les orbitales self-consistantes de l'ion et les énergies associées ainsi obtenues. χ_a, χ_b, χ_c et χ_d désignent les orbitales atomiques $2p_z$ centrées sur les atomes a, b, c, d [4] servant de base au développement des orbitales moléculaires φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 numérotées dans l'ordre croissant de leurs énergies. L'état fondamental correspond à la configuration $|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2|$, de symétrie ^2B_g. Son énergie calculée est de $3W_{2p} - 50{,}6228$ eV, W_{2p} étant l'énergie d'un électron $2p\pi$ dans un atome de carbone dans son état de valence. La valeur de ce terme n'est pas connue avec exactitude. La détermination la plus récente à partir de termes spectroscopiques [6] donne $W_{2p} = -11{,}16$ eV, mais la confrontation des calculs avec l'expérience [1], [2], [7] fournit généralement une valeur moins élevée.

Orbitales self-consistantes.	Énergie (eV).	Symétrie.
$\varphi_1 = 0{,}3110(\chi_a + \chi_d) + 0{,}4984(\chi_b + \chi_c)$	$\varepsilon_1 = -8{,}7153$	A_u
$\varphi_2 = 0{,}5145(\chi_a - \chi_d) + 0{,}4141(\chi_b - \chi_c)$	$\varepsilon_2 = -2{,}8835$ $\bar{\varepsilon}_2 = -7{,}5593$	B_g
$\varphi_3 = 0{,}6671(\chi_a + \chi_d) - 0{,}4380(\chi_b + \chi_c)$	$\varepsilon_3 = 6{,}0192$	A_u
$\varphi_4 = 0{,}5281(\chi_a - \chi_d) - 0{,}7319(\chi_b - \chi_c)$	$\varepsilon_4 = 9{,}5269$	B_g

Le trans-1.3-butadiène appartient au groupe de symétrie C_{2h}, et ses orbitales moléculaires se répartissent entre deux des représentations irréductibles de ce groupe : A_u(φ_1 et φ_3) et B_g(φ_2 et φ_4). Les différents états électroniques de l'ion appartiennent, soit à la représentation A_u, soit à la représentation B_g (et non A_g et B_u comme indiqué par erreur dans l'article de Fain et Matsen qui ont visiblement confondu avec la notation des niveaux de la molécule neutre). En excitant les électrons dans les différentes orbitales de toutes les façons possibles,

on engendre 16 configurations qui se répartissent de la façon suivante : 10 états ^2B_g, 10 états ^2A_u, 2 états ^4B_g et 2 états ^4A_u. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau suivant :

États ^2B_g.	États ^2A_u.	États ^4B_g.	États ^4A_u.
$3W_{2p}$ — 51,728	$3W_{2p}$ — 49,751	$3W_{2p}$ — 47,906	$3W_{2p}$ — 45,200
— 46,083	— 47,522	— 40,651	— 38,383
— 43,955	— 42,974		
— 40,303	— 41,746		
— 38,630	— 37,072		
33,510	— 33,768		
— 32,872	— 31,578		
- 31,355	— 29,887		
— 27,068	— 26,395		
— 23,044	— 22,899		

On sait qu'un calcul d'interaction de configuration complet doit conduire au même résultat final qu'un calcul complet selon la méthode des orbitales atomiques. Nos résultats devraient être identiques à ceux de Fain et Matsen (1). En fait, alors que la concordance entre les valeurs des niveaux de symétrie ^2A_u, ^4A_u et ^4B_g obtenues dans les deux méthodes atteint quelques centièmes d'électron-volt, on obtient des valeurs tout à fait discordantes pour les niveaux ^2B_g. Il y a donc une erreur dans l'un des deux calculs. Il convient à ce sujet de faire remarquer que le procédé que nous avons utilisé décompose le calcul en deux étapes (SCF + CI) et que l'une d'entre elles est exacte, puisque les résultats du calcul SCF servent aussi bien pour les matrices ^2A_u, ^4A_u et ^4B_g que pour la matrice ^2B_g. Quant à la seconde étape, constituée par le calcul d'interaction de configuration, nous l'avons vérifiée de façon aussi soigneuse que possible, en nous basant en particulier sur les relations de symétrie qui existent entre les matrices ^2A_u et ^2B_g.

(*) Séance du 27 juin 1960.

(1) J. Fain et F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1957, p. 376.

(2) O. Chalvet et R. Daudel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 960; *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 629.

(3) J. C. Lorquet et H. Lefebvre-Brion, *J. Chim. Phys.*, **57**, 1960, p. 85.

(4) R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1338.

(5) R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, **54**, 1957, p. 168.

(6) I. J. Goldfarb et H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1959, p. 1622.

(7) J. W. Sidman, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1957, p. 429.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée*, 155, *rue de Sèvres*, *Paris*, 15e *et Institut de Chimie de l'Université de Liège*, *Belgique*.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique du mécanisme d'action des pigments respiratoires.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le transport de l'oxygène se fait sous forme moléculaire par l'hémoglobine. Puis O_2 est dissociée en ions O^+ et O^- par le cytochrome oxydase comme paraît le prouver cette étude théorique. Il semble toutefois que ce soit sous forme d'atome après mécanisme d'oxydoréductions dans la chaîne respiratoire, que O agit dans les phénomènes d'oxydations cellulaires.

L'oxygène de l'air introduit dans les alvéoles pulmonaires est au contact de l'hémoglobine (Hb) du sang qui circule dans les capillaires de ces alvéoles. Une molécule O_2 se fixe sur une molécule de Hb en donnant l'oxyhémoglobine, facilement dissociable au niveau des cellules, et O_2 est introduit dans le cycle respiratoire en se fixant sur le cytochrome oxydase.

1. Hémoglobine. — Le groupe prosthétique de Hb est une protoporphyrine où Fe^{2+} est lié aux sommets N de quatre noyaux pyrrols. Une 5e liaison hybride est formée entre l'ion ferreux et un noyau imidazole, la 6e liaison de ce complexe ferreux hexavalent étant occupée par H_2O (1) facilement remplaçable par un atome plus fortement « coordinateur ». Le complexe Hb est ionique puisque son moment magnétique correspond à quatre électrons célibataires. Après fixation de O_2 ou de CO les complexes formés sont diamagnétiques. Ce qui montre que les molécules de substrats sont directement liées au cation central et que sous l'effet du champ du coordinat, les électrons $3d$ du cation métallique sont promus sur des orbites antiliantes permettant la transition d'un complexe $4s\,4p^3\,4d^2$ (Hb) en $3d^2\,4s\,4p^3$ (oxyhémoglobine et carbonmonoxyhémoglobine).

1° *Oxyhémoglobine.* — La molécule d'oxygène se fixe par un de ses atomes. Soit O_a l'atome coordinateur, on a $Fe^{2+}—O_a = O_b$.

La molécule d'oxygène dans son état fondamental (2) comprend une paire $\sigma 2\,p_{z\sigma}$ et deux paires $\pi_y\,2\,p_x\,2\,p_y$, plus un électron célibataire sur chacun des atomes O. Le calcul des niveaux d'énergie occupés par les électrons délocalisés sur la molécule O_2 et le cation central permet d'avoir la répartition des charges

Fe^{2+}.	O_a.	O_b.
— 0,500	+ 0,500	+ 0,001

Une faible partie des charges a été attirée par Fe^{2+} aux dépens de l'atome coordinateur O_a. L'atome O_b est resté neutre.

La molécule O_2 étant faiblement « donneur » vis-à-vis de Fe^{2+} sa liaison avec lui est faible. De plus la molécule O_2 a été peu perturbée dans sa liaison avec l'ion central. Donc le complexe oxyhémoglobine est facilement dissociable en Hb et O_2.

2° *Carbonmonoxyhémoglobine.* — L'atome de liaison de CO avec Fe^{2+} est certainement O plus fortement « coordinateur » que C contrairement à ce qui avait été envisagé pour les liaisons carbonyls [3].

Le calcul de la répartition des charges dues aux électrons délocalisés sur Fe^{2+} et CO, donne

Fe^{2+}.	O.	C.
$-1,85$	$+0,10$	$+1,76$

O est sensiblement neutre, il n'y a donc pas rupture de la liaison CO mais simple allongement comme le montre le calcul de la longueur de liaison d'après les indices de liaison. On a alors CO = 1,29 Å. La paire d'électrons délocalisée sur le cation aux dépens de C, doit servir de double liaison entre Fe^{2+} et la molécule CO rendant le complexe carbonmonoxyhémoglobine particulièrement stable. On a $Fe^{2+} = O—C$.

3° Hb CO_2. — La molécule de gaz carbonique est coordonnée à l'ion métallique par un des atomes O. Le calcul de la répartition des charges donne alors

Fe^{2+}.	O.	C.
$-0,45$	$-0,35$	$+0,80$

Comme pour la molécule d'oxygène, la liaison est très peu stable entre le cation métallique et la molécule de gaz carbonique.

2. Cytochromes. — L'oxydation dans le milieu cellulaire se fait par l'intermédiaire d'une chaîne de cytochromes dont le premier chaînon est la cytochrome oxydase qui capte l'oxygène moléculaire amené par Hb. Les autres cytochromes (*a*, *b*, *c*) ne semblent pas réagir facilement avec O_2 [4].

1° *Cytochrome oxydase.* — La porphyrine du cytochrome oxydase diffère peu de la protoporphyrine. L'ion central est Fe^{3+} mais au cours du « transport » l'ion ferrique passe transitoirement à l'état ferreux comme dans le cas des enzymes respiratoires : catalase et péroxydase. Ce qui indique que le cation métallique est lié directement à O_2 et de plus que le cytochrome oxydase n'est pas simplement un transporteur « inerte » comme Hb.

Étant donnée la structure électronique de la molécule O_2 dans son état fondamental, le fait que le cation central change de valence en passant à l'état ferreux prouve que la liaison entre ce cation et l'atome coordinateur de O_2 se fait par don d'un des électrons $\sigma\, 2\, p_{z\sigma}$ dans l'orbite interne $3\, d_{z^2}$.

Le calcul de la répartition des charges donne

Fe^{3+}.	O_a.	O_b.
$-1,98$	$+1,10$	$+0,88$

La paire d'électrons délocalisée dans une orbite π du cation central sert de double liaison entre ce cation et l'atome coordinateur O_a. Cette délocalisation se fait aux dépens de la liaison O=O. Ces deux atomes

devenus fortement positifs et qui n'ont plus qu'un électron σ de liaison vont se dissocier l'un de l'autre. L'ion O_b^+, non lié au cation central, va pouvoir oxyder un réducteur. O_a, resté lié à l'ion central, étant fortement électronégatif est fortement accepteur. Il va donc pouvoir se dissocier du cation central en reprenant l'électron σ de liaison et la paire π délocalisée dans les orbites de ce cation, d'autant plus que l'électron σ de liaison dans une orbite interne $3\,d$ est fortement repoussé par les électrons promus sur des orbites antiliantes. Dans la formation du complexe O_a avait perdu un électron π le fait d'en reprendre deux au moment de la dissociation va transformer O_a^+ en O_a^-. Cet ion O^- peut être capté par un oxydant.

On peut schématiser le mécanisme d'action de la cytochrome oxydase par

$$\text{Cyt. Fe}^{3+} + O = O \rightarrow \text{Cyt. Fe}^{2+} = O_a^{+} + O_b^{+} \rightarrow \text{Cyt. Fe}^{3+} + O_a^{-} + O_b^{+}.$$

2° *Cytochromes a, c, b.* — Dans le système des cytochromes on sait que O_2 à partir de l'oxyhémoglobine se fixe sur le cytochrome oxydase mais ensuite l'ordre suivant lequel chacun des autres cytochromes intervient est mal connu. D'après l'étude théorique ci-dessus, ce que l'on peut dire c'est qu'un cytochrome à l'état ferreux doit fixer le premier atome d'oxygène libéré par le cytochrome oxydase sous forme d'ion positif. Le cytochrome ferreux est alors oxydé en complexe ferrique et libère un atome d'oxygène. Le second atome libéré par la cytochrome oxydase est sous forme d'ion négatif, il peut alors réduire un cytochrome ferrique et en perdant un électron revenir à l'état d'atome dans son état fondamental. Il y aurait donc, au cours des phénomènes d'oxydoréduction de la chaîne des cytochromes, transformation d'une molécule d'oxygène en deux atomes d'oxygène, forme sous laquelle l'oxygène peut agir dans les oxydo-réductions cellulaires.

Par exemple on peut penser que l'oxydation du diphosphopyridine-nucléotide réduit (DPNH) peut se faire comme une réaction peroxydadasique (5) où le cytochrome libérant O donnerait $DPNH_2 + O = DPN + H_2O$.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) HAUROWITZ, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 443.
(2) COULSON, *Valence*, Oxford at the Clarendon Press, 1953.
(3) PAULING, *La liaison chimique*, P. u. F., 1949.
(4) B. CHANCE, *A symposium on the mechanism action*, 1954, p. 430.
(5) THEORELL et AKESSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1804.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude structurale des aluminates de lithium.* Note (*) de MM. **Léon Debray** et **Antoine Hardy**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude du système Al_2O_3-Li_2O met en évidence deux aluminates : $LiAlO_2$ et $LiAl_5O_8$. $LiAlO_2$ appartient au groupe d'espace O^8 (a = 12,650 Å). $LiAl_5O_8$ est du type spinelle (a = 7,90 Å); les cations sont de répartition désordonnée.

Une étude chimique et radiocristallographique du système Al_2O_3-Li_2O montre que celui-ci comporte deux composés définis : le métaaluminate de lithium $LiAlO_2$ et le pentaaluminate $LiAl_5O_8$, obtenus par action du carbonate de lithium sur le corindon, en proportions stœchiométriques, à 1 100° C (1).

Le spectre de poudre Debye-Scherrer de $LiAlO_2$ est celui de cristaux cubiques centrés :

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	hkl.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	hkl.
3,993........	100	310	1,395.....	7	833, 910
3,652........	16	222	1,373.....	1	842
3,155........	32	400	1,339.....	20	754, 741, 930
2,683........	55	332	1,303.....	25	763, 932
2,581........	56	442	1,285.....	18	844
2,167........	12	530, 433	1,264.....	<1	860, 10.0.0
1,932........	2	622	1,252.....	<1	772, 10.1.1
1,857........	22	631	1,227.....	6	943, 950
1,819........	20	444	1,217.....	19	666, 10.2.2
1,659........	4	730	1,187.....	6	774, 855, 871
1,637........	19	651, 732	1,154.....	<1	10.4.2
1,581........	17	800	1,136.....	1	873, 954, 11.1.0
1,566........	16	554, 741, 811	1,129.....	7	963, 10.5.1, 11.2.1
1,510........	38	653	1,099.....	4	882, 10.4.4

Les extinctions systématiques caractérisent sans ambiguïté le groupe d'espace O^8-I 4_13; le paramètre est

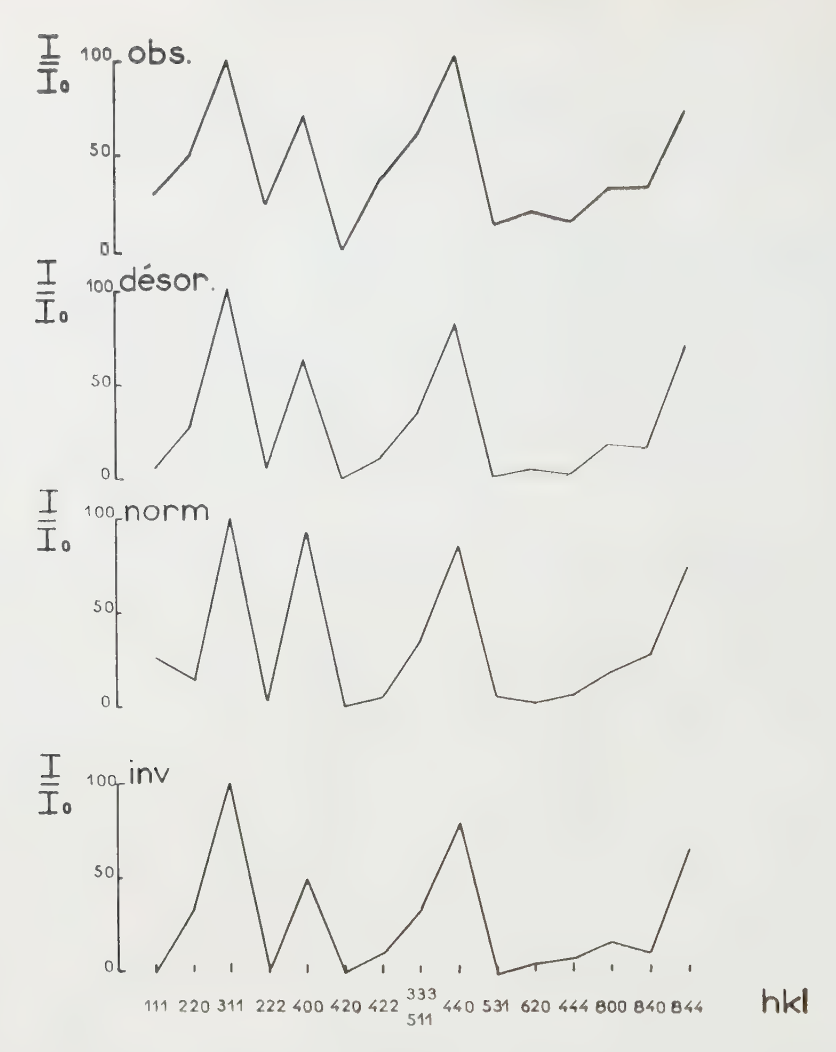
$$a = 12,650 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

La masse spécifique mesurée picnométriquement (ρ = 2,56 g/ml) et le volume de la maille imposent à celle-ci 48 motifs $LiAlO_2$.

La nature cristallographique de $LiAl_5O_8$ a été déterminée par Kordes (2) qui a montré qu'elle est de type spinelle (a = 7,90 Å). L'auteur n'a pas précisé la position des cations dans l'empilement compact des atomes d'oxygène.

La proximité des rayons ioniques de Li^+ (0,60 Å) et de Al^{3+} (0,50 Å) et la similitude des spectres X de $Al_2O_3\gamma$ et de $LiAl_5O_8$ pouvaient laisser prévoir une répartition désordonnée des cations.

Cette hypothèse a été vérifiée par comparaison des intensités des raies de diffraction X avec celles obtenues par le calcul pour les trois répartitions possibles : désordonnée, normale, inverse (*figure*).



Les cations Al^{3+} et Li^{+} se répartissent au hasard entre toutes les positions de coordinence 4 et 6. Le tiers des ions Li^{+} et le tiers des ions Al^{3+} occupent les cavités tétraédriques, les deux tiers des ions restants se plaçant dans les sites octaédriques, soit

$$(Li_{1/6}, Al_{5/6}), \quad (Li_{1/6}, Al_{5/6})_2, \quad O_4.$$

Cette répartition diffère de celle mise en évidence par Flahaut, Domange et Ourmitchi pour le thiospinelle d'aluminium et de lithium $LiAl_5S_8$ dans la maille duquel tous les atomes de lithium occupent exclusivement des sites tétraédriques [3].

(*) Séance du 25 juillet 1960.

[1] P. Hagenmuller et L. Debray, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3847.

[2] E. Kordes, *Z. Krist.*, 91, 1935, p. 193 à 228.

[3] J. Flahaut, L. Domange et M. Ourmitchi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 134.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques du bore.* Note (*)
de Mlle **Josette Soulié** et M. **Antoine Willemart**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les diphényl-alcynyl-borines (III) peuvent être facilement préparés par réaction du bromure d'alcynyl-magnésium sur le diphényl-borinate d'aminoéthyle. Quelques-unes des propriétés de ces composés sont étudiées.

Les composés acétyléniques du bore ayant une triple liaison directement attachée à l'hétéroatome ont été peu étudiés. Plusieurs sels tétracoordonnés du type $(C_6H_5—C{\equiv}C—)_4B$ Me (avec les cations : sodium, magnésium et ammonium) ont été obtenus par réaction de phénylalcynures métalliques sur le trifluorure de bore ([1]). Les complexes triphényléthynyl-borine-pyridine et triéthynyl-borine-pyridine ont été décrits ([2]). Enfin plusieurs composés acétyléniques disubstitués de formule $R_2B—C{\equiv}C—BR_2$ ont été synthétisés par réaction du dimagnésien de l'acétylène sur divers iodo-dialcanyl-borines ([3]), ([4]).

$C_6H_5-B(OC_4H_9)_2$ (I) $\xrightarrow[HO(CH_2)_2NH_2]{C_6H_5Li}$ $(C_6H_5)_2B-O-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ (II)

(II) $\xrightarrow[C_5H_5N]{R-C{\equiv}CMgBr}$ $(C_6H_5)_2B(-C{\equiv}C-R)\ddot{N}C_5H_5$ (III)

(II) $\xrightarrow[C_5H_5N]{R-CH_2-CH_2MgBr}$ $(C_6H_5)_2B(-CH_2-CH_2-R)\ddot{N}C_5H_5$ (IV)

(III) $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ (IV)

Nous avons entrepris une étude de la préparation des composés du bore où l'un au moins des radicaux substituants comporte une triple liaison portée par l'atome de bore.

Nous nous sommes d'abord attachés à l'étude des borines du type (III) qui sont facilement obtenus à partir du diphényl-borinate d'aminoéthyle (II). Ce composé a été antérieurement obtenu par action du bromure de phényl-magnésium, soit sur le borate de méthyle ([5]), soit sur le métaborate de cyclohexyle ([6]). Les modes opératoires décrits sont longs et compliqués, et fournissent des rendements de l'ordre de 40 à 50 %, que nous n'avons pas pu toujours reproduire. Ces difficultés nous ont conduits à mettre au point une nouvelle préparation de (II) à partir du phénylboronate de butyle normal (I), dont une préparation très satisfaisante a

été récemment décrite (7) [acide, Rdt 90 %; ester butylique normal, Rdt 95 % (8)].

Nous avons généralement opéré de la manière suivante : A l'ester butylique (I), en solution éthérée, on additionne vers — 60° C, la quantité stœchiométrique de phényl-lithium. Après une nuit de repos, en laissant remonter la température jusqu'à 20° C environ, on hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué. L'hydrolysat est extrait à l'éther. La fraction éthérée est concentrée sous vide, reprise par l'alcool éthylique aqueux, puis estérifiée par l'éthanolamine. L'ester (II) cristallise instantanément dans le milieu. Rdt 65 %; F 190° [(5) et (6), F 190°]. Dosage acidimétrique de la fonction amine 100 %.

Nous avons obtenu les borines (III) par réaction du diphényl-borinate d'aminoéthyle (II) sur différents bromures d'alcynyl-magnésium en solution tétrahydrofurannique en employant 2 moles de ces derniers pour 1 mole d'ester. La réaction dure quelques heures à température ambiante. Pour des raisons de stabilité ces produits (III) sont complexés par la pyridine avant hydrolyse du milieu réactionnel. Les substances (III) ainsi préparées se présentent sous forme de cristaux blancs, recristallisables dans un mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole, et donnent des points de fusion nets sans décomposition.

Sur aucun des exemples étudiés, nous n'avons noté de façon visible de bande —C≡C— (vers 2100 cm^{-1}); par contre, dans le cas du composé acétylénique vrai (III) (R=H) nous avons observé une bande ≡C—H très nette à 3 300 cm^{-1}.

Diphényl-alcynyl-borines (III) :

R.	Rdt (%).	F (°C).	R.	Rdt (%).	F (°C).
H—	41	150 ([a])	$(CH_3)_3Si$—	41	130
CH_3—	48	170	$(CH_3)_3Si—CH_2$—	55	178
C_6H_5—	68	158	C_2H_5—S—	44	156
p.Br—C_6H_4—	77	165	$(C_6H_5)_2$—B— $C_5H_5\ddot{N}$	27	170 ([b])
$C_{14}H_9—CH_2$— ([c])	48	205			

([a]) Dosage de l'acétylénique vrai par la méthode à l'iodomercurate de potassium (9) : 99,5 % ; par la méthode au nitrate d'argent (10) : 202 %, résultat vraisemblablement explicable par une hydrolyse acide régénérant l'acétylène.

([b]) Par réaction du diphényl-borinate d'aminoéthyle sur le dimagnésien de l'acétylène.

([c]) $C_{14}H_9$: anthranyl-9.

L'hydrogénation catalytique des composés (III) (platine dans le mélange méthanol-tétrahydrofuranne) en diphényl-alcanyl-boranes (IV) se fait avec un rendement quantitatif, la courbe d'hydrogénation ne présente aucun point singulier. Dans deux cas particuliers, les mêmes boranes saturés (IV) ont aussi été obtenus directement par synthèse magnésienne.

Diphényl-alcanyl-borines (IV) (Méthode magnésienne) :

R.	Rdt (%).	F (°C).
H—	58	128
C_6H_5—	64	115

Les produits IV présentent les mêmes caractères physiques (température de fusion, spectre infrarouge) qu'ils soient préparés par la méthode ci-avant ou par hydrogénation.

Nous avons essayé de préparer le triphényléthynyl-borine par réaction du complexe trifluorure de bore-pyridine sur le magnésien du phénylacétylène en excès dans le tétrahydrofuranne. Quelles que soient les proportions des réactifs mis en jeu nous avons obtenu le complexe tétracoordonné (V) (Rdt 60 %; titrage acidimétrique, 99,5 %).

$$4\,C_6H_5—C{\equiv}C—Mg—Br \xrightarrow[\text{pyridine}]{BF_3} [(C_6H_5—C{\equiv}C—)_4B]_2Mg \quad (V)$$

déjà signalé [1] se décomposant sans fondre vers 200° C en une huile rougeâtre. Il présente nettement dans son spectre infrarouge, une bande acétylénique à 2 200 cm^{-1} et il peut être dosé par acidimétrie.

Nous poursuivons actuellement l'étude de cette série.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) U. Krüerke, *Z. Naturforsch.*, 11 *b*, 1956, p. 606 et 11 *b*, 1957, p. 676.

(2) E. C. Ashby et W. E. Foster, *Congrès de San Francisco*, avril 1958, *Abstracts of papers*, p. 36 L.

(3) H. Hartmann et K. H. Birr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 299, 1959, p. 134.

(4) H. Hartmann, *Internationaler Kongress für reine und augewandte Chemie*, München, 17, septembre 1959, p. A. 159.

(5) R. L. Letsinger et I. Skoog, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2491.

(6) B. M. Mikhailov et V. A. Vaver, *Izvestia Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Naük*, 1956, p. 451.

(7) *Organic Synthesis*, Wiley, 39, 1960, p. 3.

(8) K. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1779.

(9) J. G. Hanna et S. Siggia, *Analyt. Chem.*, 21, 1949, p. 1469.

(10) R. A. Raphael, *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis Butterworth*, 1955, p. 207.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques du silicium et de l'étain.* Note (*) de MM. **Le Quan Minh, Jean-Claude Billiotte** et **Paul Cadiot**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les silanes et les stannanes (II) et (III) dans lesquels la triple liaison porte l'hétéroatome peuvent être préparés par double décomposition entre les magnésiens acétyléniques et les halogéno-silanes ou stannanes correspondants. Dans les mêmes conditions les dérivés propargyliques (IV) ont été obtenus à partir du bromure de propargyl-magnésium.

Les composés du silicium (I) et (II) dans lesquels l'hétéroatome se trouve directement rattaché à la triple liaison ont été largement étudiés [1], [2]; certains d'entre eux ont fait l'objet de brevets intéressants [3]. Les dérivés analogues de l'étain sont moins bien connus [4], [5], [6].

Nous avons, dans le présent travail, commencé l'étude de la préparation non seulement des acétyléniques des types (I) et (II), mais également des composés (III) et (IV) dont aucun exemple ne paraît avoir été signalé jusqu'à présent.

$$R_3M(C{\equiv}C)_mMR_3 \quad \text{(I)} \qquad R_3M{-}C{\equiv}C{-}R' \quad \text{(II)}$$

$$R_3M{-}C{\equiv}C{-}R''{-}C{\equiv}C{-}MR_3 \quad \text{(III)} \qquad R_{4-n}M(CH_2{-}C{\equiv}CH)_n \quad \text{(IV)}$$

$$M = \text{Si ou Sn}, \qquad m = 1 \text{ ou } 2, \qquad n = 1 \text{ à } 4.$$

Nous avons préparé les composés des types (I) et (II) par réaction d'halogéno-silanes ou stannanes sur les magnésiens acétyléniques, généralement en léger excès, en solution dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, durant quelques heures, entre 20 et 50° C. Dans les mêmes conditions, nous avons obtenu les composés (III) à partir de divers ω-diacétyléniques ou du diacétylène lui-même. Nous avons consigné les résultats obtenus dans les tableaux I et II.

Nous avons ensuite élargi le champ de nos recherches aux propargyl-silanes et stannanes (IV). Ceux-ci ont pu être obtenus par double décomposition entre le bromure de propargyle magnésium et les divers halogénures métalloïdiques du type $R_{4-n}MX_n$, dans l'éther à température inférieure à 20° C pendant quelques heures.

L'étude des propriétés des composés propargyliques (IV) ainsi obtenus nous a conduit à admettre la formation en petites quantités des alléniques isomères; comme il a déjà été constaté dans d'autres séries [10]. En effet, les déterminations microanalytiques du carbone et de l'hydrogène conduisent aux pourcentages attendus; le dosage des hydrogènes acétyléniques vrais donne des résultats inférieurs d'environ 10 % à la théorie et les spectres infrarouges présentent une bande C=C=C vers 1950 cm⁻¹. Le tableau III groupe nos résultats.

TABLEAU I.

$$R_3MX + BrMgC\equiv C—R' \rightarrow R_3MC\equiv C—R'.$$
(II)

R.	M.	R′.	X.	Rdt %.	Constantes physiques (°C).
CH_3—..........	Si	—H	Cl	52	É 52 ([a])
C_6H_5—..........	Sn	—CH_3	Br	85	F 74-75
C_6H_5—..........	Sn	—C_6H_{11} ([b])	Br	66	F 106
C_6H_5—..........	Sn	—C_6H_5	Br	80	F 62 ([c])
C_6H_5—..........	Sn	—CH_2—$C_{14}H_9$ ([d])	Br	70	F 150

([a]) É 51°C ([9]), ([10]); ([b]) C_6H_{11} : cyclohexényle; ([c]) F 62°C ([4]); ([d]) $C_{14}H_9$: anthranyl-9.

TABLEAU II.

$$2R_3MX + BrMgC\equiv C—R''—C\equiv CMgBr \rightarrow R_3M—C\equiv C—R''—C\equiv C—MR_3.$$
(III)

R.	M.	R″.	X.	Rdt %.	Constantes physiques F (°C).
C_6H_5—..........	Sn	—$(CH_2)_3$—	Br	40	105
C_6H_5—..........	Sn	—$(CH_2)_4$—	Br	50	148
C_6H_5—..........	Sn	—$p\,C_6H_4$—	Br	–	205
C_6H_5—..........	Sn	—$C_{14}H_8$— ([a])	Br	57	225
CH_3—..........	Si	—$p\,C_6H_4$—	Cl	52	122
CH_3—..........	Si	—$C_{14}H_8$— ([a])	Cl	91	225
C_6H_5—..........	Sn	— ([b])	Br	35	245

([a]) Disubstitution en 9-10 sur l'anthracène; ([b]) Réaction sur le dimagnésien du diacétylène.

TABLEAU III.

$$R_{4-n}MX_n + n\,BrMgCH_2—C\equiv CH \rightarrow R_{4-n}M(CH_2—C\equiv CH)_n.$$
(IV)

R.	M.	n.	X.	Rdt %.	Constantes physiques O=C.
CH_3—..................	Si	1	Cl	62	É 89-91
CH_3—..................	Si	2	Cl	67	$É_{35}$ 62
CH_3—..................	Si	3	Cl	66	$É_{12}$ 86-87
—......................	Si	4	Cl	79	$É_{23}$ 126-127
C_6H_5—..................	Si	1	Cl	74	F 88
C_6H_5—..................	Sn	1	Br	70	F 82-83

Dans tous les composés que nous avons étudiés la liaison métalloïde-carbone s'est montrée beaucoup plus sensible aux bases qu'aux acides. Sa fragilité est plus grande pour les stannanes que pour les silanes surtout si l'hétéroatome est directement rattaché à la triple liaison.

Les essais de dosage des hydrogènes acétyléniques du type (IV) nous ont permis de constater que le dosage direct au nitrate d'argent ([13]) n'est généralement pas applicable, que la méthode à l'iodomercurate de potassium ([8]) donne de bons résultats avec les composés du silicium, et qu'enfin seule, celle au benzoate d'argent ([12]) permet d'obtenir un ordre de grandeur pour les dérivés de l'étain.

Certains acétyléniques vrais (II) et (IV) (R=H) sont susceptibles de se doubler sur eux-mêmes par oxydation à l'air en présence de chlorure cuivreux. Nous avons pu obtenir de cette façon les composés ci-dessous.

$(CH_3)_3Si-C\equiv C-C\equiv C-Si(CH_3)_3$ (Rdt 50 % ; F 180°C) ([a])

$(CH_3)_3Si-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2-Si(CH_3)_3$ (Rdt 86 % ; F 50°C)

([a]) Ce composé a été préparé à partir du dimagnésien du diacétylène F 107-108°C ([11]).

Tous les composés obtenus présentent dans leur spectre infrarouge une bande C≡C vers 2 100 cm^{-1}, exception faite des polyacétyléniques conjugués pour lesquels elle se situe vers 2 050 cm^{-1}. Les acétyléniques vrais présentent la bande ≡C—H vers 3 300 cm^{-1}.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) A. D. Petrov et coll., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 86, 1952, p. 551-553 et 93, 1953, p. 293-296; *Izvest. Akad. Nauk*, 8, 1958, p. 1011-1014.

([2]) C. Eaborn, *Organo Silicon Compounds*, Butterworth, 1960, p. 405.

([3]) K. C. Frish et R. B. Young, U. S. 2.671.099, 1954, et U. S. 2.671.795, 1954.

([4]) H. Hartmann et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 20-32; *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 614; *Naturwissenschaften*, mars 1959, p. 321, et *XVII*[e] *Congrès de Chimie pure et appliquée*, Munich, 1959, A. 159.

([5]) O. H. Johnson et J. R. Holum, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 738.

([6]) H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1273.

([7]) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 161.

([8]) J. G. Hanna et S. Siggia, *Analyt. Chem.*, 21, 1949, p. 1469.

([9]) G. Bennett et W. Lee, U. S. 2.887.371, 1959.

([10]) W. Hübel et U. Krüerke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 1959, p. 204.

([11]) I. A. Shikiev, M. F. Shostakowski et L. A. Kayntchenko, *Doklady Akad. Nauk-Azerbaidzhan S. S. S. R.*, 15, n° 1, 1959.

([12]) I. Marszack et M. Koulkes, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 364.

([13]) R. A. Raphael, *Acetylenic compounds in organic chemistry*, Butterworth, 1955, p. 207.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés 4β-substitués du cholestérol.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Jean-Paul Lavaux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acétate du 4α,5α-oxidocholestane 3β-ol est transformé par CH_3MgI en 4β-méthylcholestane 3β,5α-diol et par BF_3 en 3-monoacétate du 4β-fluorocholestane 3β, 5α-diol. La déshydratation des 3-monoacétates conduit aux 3β-acétoxy 4β-méthyl et 4β-fluoro Δ5-cholestènes. L'acétate du 4β,5β-oxidocoprostane 3β-ol donne par action de CH_3MgI le 5α-méthylcholestane 3β,4β-diol.

On a isolé récemment de tissus végétaux et animaux quelques 4α-méthylstérols comme le lophénol [1], le citrostadiénol [2], le cycloeucalénol [3] et le méthosténol [4]. Ces derniers ont le grand intérêt d'être actuellement les rares substances naturelles intermédiaires entre les stérols et les triterpènes. Il devenait utile de développer des méthodes synthétiques efficaces pour préparer divers stérols monosubstitués en 4. Jusqu'à présent, il n'y avait que deux méthodes pour introduire un substituant en position 4 : l'une étant basée sur l'alcoylation de 3-cétostéroïdes saturés avec les cycles A et B cis, ou avec les cycles A et B trans avec une double liaison en 7-8, ou encore possédant une double liaison en 4,5; l'autre méthode faisait agir des dérivés de Grignard sur des énol-lactones provenant de 3.5-sécostéroïdes. Le succès de l'emploi des 5α, 6α-oxidostérols pour obtenir une grande variété de composés substitués en 6 nous a fait penser à examiner les propriétés des 4α, 5α-oxidostérols car le carbone 4 pourrait dans ce cas présenter une certaine analogie de propriétés avec le carbone 6.

$C_{16}H_{30}$ AcO O — I; HO R OH — II; HO R — III; O R OH — IV

AcO O — V; HO HO CH_3 — VI; AcO CH_3 — VII; HO CH_3 — VIII

L'acétate du 4α, 5α-oxidocholestane 3β-ol [5] (I) traité en solution éthérobenzénique par un grand excès d'iodure de méthyle-magnésium donne 60 % de 4β-méthylcholestane 3β, 5α-diol (II, R=CH_3), F 181,5-182°,5, $[\alpha]_D + 17°$, $C_{28}H_{50}O_2$ (calculé %, C 80,3; H 12,0; trouvé %, C 80,2; H 11,9); 3-acétate, F 167-168°, $[\alpha]_D + 16°$, $C_{30}H_{52}O_3$ (calculé %, C 78,2; H 11,4; trouvé %, C 78,4; H 11,5). La structure du diol (II, R=CH_3) est prouvée

par oxydation chromique en 4ξ-méthylcholestane 5α-ol 3-one (IV), F 188-189°, $[\alpha]_D + 42°$, $C_{28}H_{48}O_2$ (calculé %, C 80,7; H 11,6; trouvé %, C 80,5; H 11,4) puis par action de la soude méthanolique sur ce cétol ce qui donne la 4-méthyl Δ^4-cholestène 3-one, F 99-101°, λ_{max}^{EtOH} 252 mμ (log ε 4,19) identique à un échantillon authentique [6]. Cette dernière cétone, réduite par l'hydrure de lithium-aluminium conduit au Δ^4-4-méthyl-cholestène 3β-ol (VIII), F 170-171°, $[\alpha]_D + 55°$; acétate F 105-107°, $[\alpha]_D + 26°$. Le 3-acétate du diol (II, R=CH_3) est facilement deshydraté par le chlorure de thionyle dans la pyridine (72 %) en acétate de Δ^5-4β-méthylcholestène 3β-ol, F 157-159°, $[\alpha]_D - 68°$, $C_{30}H_{50}O_2$ (calculé %, C 81,4; H 11,4; trouvé %, C 81,5; H 11,4). L'hydrolyse alcaline conduit enfin (74 %) au Δ^5-4β-méthyl cholestène 3β-ol, (III, R=CH_3) F 134-135°, $[\alpha]_D - 67°$, $C_{28}H_{48}O$ (calculé %, C 83,9; H 12,1; trouvé %, C 83,6; H12,0). En traitant par l'éthérate de trifluorure de bore le 4α, 5α-époxyde (I), de la même manière que l'acétate du 5α, 6α-oxidocholestane 3β-ol [7], on obtient le 3-acétate du 4β-fluorocholestane 3β, 5α-diol (II, R=F), F 183-184°, $[\alpha]_D + 41°$, $C_{29}H_{49}O_3F$ (calculé %, C 74,9; H 10,6; trouvé %, C 74,8; H 10,8). La deshydratation par le chlorure de thionyle dans la pyridine donne l'acétate du Δ^5-4β-fluorocholestène 3β-ol, F 148-149°, $[\alpha]_D - 97°$ et par hydrolyse alcaline, on obtient finalement le Δ^5-4β-fluoro-cholestène 3β-ol (III, R=F), F 166-168°, $[\alpha]_D - 35°$.

Le groupe de L. F. Fieser [8] a récemment traité l'acétate du 4β, 5β-oxido coprostane 3β-ol (V) par l'acide bromhydrique et obtenu le 3-monoacétate du 5α-bromocholestane 3β, 4β-diol. Nous avons fait agir l'iodure de méthyle-magnésium sur l'époxyde V et obtenu un diol F 188-190°, $[\alpha]_D + 27°$, $C_{28}H_{50}O_2$ (trouvé %, C 80,2; H 12,0), qui donne un diacétate F 141-142°, $[\alpha]_D - 36°$, $C_{32}H_{54}O_4$ (calculé %, C 76,4; H 10,8; trouvé %, C 76,5; H 10,8) et un carbonate cyclique, F 183-185°, $C_{29}H_{48}O_3$ (calculé %, C 78,3; H 10,9; trouvé %, C 78,0; H 10,8). Par analogie avec la réaction du cholestérol β-oxyde avec l'iodure de méthyl-magnésium qui donne le 5α-méthylcholestane 3β, 6β-diol [9], il est probable que le diol F 188-190° serait le 5α-méthylcholestane 3β, 4β-diol (VI). La rotation moléculaire de ce diol (VI) varie de — 294° en passant à son diacétate, alors que la variation correspondante du cholestane-3β, 4β-diol est de — 113°.

Une publication toute récente [10] nous amène à communiquer prématurément nos essais de synthèse du 4α-méthylcholestérol. Par action de l'anhydride acétique et de l'acide *p*-toluène sulfonique sur la 4ξ-méthyl cholestane 5α-ol 3-one (IV) ou sur la 4-méthylcholesténone, nous avions obtenu le même énol-acétate (VII), F 108-109°, $[\alpha]_D - 93°$, λ_{max}^{EtOH} 236 mμ (ε = 20 000) $C_{30}H_{48}O_2$ (calculé %, C 81,8; H 11,0; trouvé %, C 82,0; H 10,9) dont les constantes sont en accord avec celles de Atwater [10]. Nos essais de réduction de l'énol-acétate (VII) par le borohydrure de sodium ont donné plusieurs substances dont le 4-méthyl $\Delta^{3,5}$-choles-

tadiène, F 71-72°, $[\alpha]_D - 97°$, $C_{28}H_{46}$ (calculé %, C 87,9; H 12,1; trouvé %, C 87,9; H 12,2), λ_{max}^{EtOH} 238 mμ ($\varepsilon = 20\,000$) avec épaulements à 232 et 245 mμ.

En conclusion, le présent travail montre qu'à partir du 4α, 5α-époxyde (I) de nouveaux dérivés du cholestérol deviennent maintenant accessibles, ce qui permettra d'étudier l'influence du substituant axial 4β sur certaines réactions caractéristiques des stérols, en particulier la transposition homoallylique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) C. Djerassi, G. W. Krakower, A. J. Lemin, L. H. Liu, J. S. Mills et R. Villoti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1005 et 6284.

(2) Y. Mazur, A. Weizmann et F. Sondheimer, *ibid.*, 80, 1958, p. 6293.

(3) J. S. G. Cox, F. E. King et T. J. King, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 514.

(4) W. W. Wells et D. H. Neiderhiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6569; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 18095; *cf.* A. A. Kandutsch et A. E. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4114.

(5) Pl. A. Plattner, H. Heusser et A. B. Kulkarni, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 265 et 1070; D. J. Collins, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3919.

(6) G. D. Meakins et O. R. Rodig, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4679; F. Sondheimer et Y. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2906.

(7) H. B. Henbest et T. I. Wrigley, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4765.

(8) L. F. Fieser, T. Goto et B. K. Bhattacharyya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1700.

(9) Y. Urushibara et M. Chuman, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 22, 1949, p. 69; *Chem. Abstr.*, 44, 1950, p. 1124; M. Chuman, *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 6651.

(10) N. W. Atwater, *J. Amer. chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2847.

(Faculté des Sciences, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle voie d'accès à la série du « coumestane ».* Note (*) de Mme **Colette Deschamps-Vallet** et M. **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

L'action de l'*o*-méthoxyphénylmalonate d'éthyle sur le phénol à 280° aboutit à une hydroxy-4 coumarine qui peut être transformée en « coumestane » grâce à une technique déjà décrite. Le procédé se laisse généraliser également à l'obtention des homologues du coumestane.

La mise en évidence des propriétés œstrogènes de plusieurs coumarines synthétiques [1] a suscité diverses recherches dont certaines ont abouti à l'identification des substances responsables de l'action œstrogène des plantes fourragères. Bickoff [2], en particulier, a trouvé dans le trèfle un corps nouveau, le coumestrol (I), qui est un proche parent de la *p*-hydroxyphényl-3, *n*-propyl-4, hydroxy-7 coumarine (II), préparée par l'un de nous en collaboration avec P. Gley, Mlle D. Billet et D. Molho [1].

Le squelette hétérocyclique dont dérive le coumestrol est également à la base d'autres substances naturelles, en particulier de la wedelolactone [3], de l'érosnine [4] et de la psoralidine [5] qui sont en fait des « benzofurannocoumarines » diversement substituées.

La nomenclature concernant cette famille de corps risquant très rapidement de devenir confuse, nous avons proposé d'appeler « coumestane » [13] le composé non substitué qui est au départ de cette série. Si ce terme devait être retenu par la suite, la numérotation suivante (III) pourrait être envisagée :

OH
O
CO
HO
O
(I)

OH
$n\,C_3H_7$
6' 5' 4' 1' 2 3' 6 5 4 3 7 8 1 2
HO
CO
O
(II)

O
13 12 9 10 11 6 5 4 3 7 8 1 2
CO
O
(III)

D'après cette notation, le coumestrol serait le dihydroxy-7.12 coumestane, et les autres représentants de cette nouvelle famille hétérocyclique pourraient être baptisés sans ambiguïté. En ce qui concerne leur synthèse,

plusieurs méthodes sont dès maintenant connues [6], mais le procédé le plus simple consiste à préparer tout d'abord des (méthoxy-2' phényl)-3 hydroxy-4 coumarines dont la déméthylation s'accompagne en même temps de la perte d'une molécule d'eau. De cette façon Govindachari [7] avait pu obtenir le coumestane en généralisant la méthode d'Anschutz [8] de la façon suivante (IV → VII → III) :

COOCH₃ OCH₃ CH₂— + Na CO O (IV) → OH OCH₃ CO O (VII) → (III)

OH + C_2H_5OOC HC— C_2H_5OOC OCH₃ (V) (VI)

Partant des multiples possibilités du procédé dit des « condensations thermiques » dans ce domaine [9], [10], [11], nous avons également réussi à étendre ce dernier procédé à la synthèse du coumestane, en faisant agir de l'*o*-méthoxyphénylmalonate d'éthyle sur du phénol ordinaire, en quantités équimoléculaires à 280° pendant 12 h, selon le schéma ci-dessus (V+VI→VII). Après extraction au bicarbonate de sodium, acidification, essorage, lavage à l'eau et recristallisation dans l'alcool méthylique, le composé (VII) est obtenu avec un rendement de 27 %. F 176°; maximum ultraviolet, 280 et 307 mμ; minimum 255 mμ. Analyse : calculé %, C 71,63; H 4,51; trouvé %, C 71,11; H 4,58. Spectre infrarouge : absorption à 1 780 cm^{-1} attribuée au groupement —CO, et à 3 550 cm^{-1} pour le groupement —OH.

Ces constantes correspondent bien à celles qui sont décrites dans la littérature [7]. De plus, le composé (VII) a pu être transformé en coumestane (III) par action du chlorhydrate de pyridine à chaud, selon Govindachari [7]. Il est possible enfin d'utiliser la même méthode pour préparer des dérivés substitués de cette série; quant au coumestrol lui-même, sa synthèse pose des problèmes de purification qui ne sont pas encore tous résolus [12].

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) P. Gley, Mlle D. Billet, D. Molho et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 13, 1946, p. 271.

(2) E. M. Bickoff, *Science*, 126, 1957, p. 969-970.

(3) T. R. Govindachari, K. Nagarajan et B. R. Pai, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 629.

(4) J. Eisenbeiss et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 61-66.

(5) P. C. Duttagupta, H. N. Rhastgir et P. Sengupta, *Chemistry and Industry*, 1960, p. 937-938.

(6) O. H. Emerson et E. M. Bickoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4381.

(7) T. R. Govindachari, K. Nagarajan et P. C. Parthasarathy, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 548.

(8) R. Anschutz, *Ber. Chem. Ges.*, 36, 1903, p. 463-466.

(9) Mlle G. Urbain et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 11, 1944, p. 173.

(10) C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1949, p. 749-754, et 17, 1950, p. 1248-1253.

(11) C. Mentzer, P. Vercier, C. Beaudet et A. Ville, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 480-482.

(12) Les recherches dans ce domaine vont faire l'objet de la thèse de l'un de nous (Mme D.-V.).

(13) C. Mentzer, *La théorie biogénétique et son application au classement des substances organiques d'origine végétale* [Paris, 1960, Éditions du Muséum, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire (5e), p. 36].

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Obtention de gels mésomorphes dans les mélanges de copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène avec différents solvants.* Note (*) de MM. **Antoine Skoulios**, **Gilles Finaz** et **Jacques Parrod**, transmise par M. Jean Wyart.

On a examiné au microscope polarisant et par la diffraction des rayons X quelques échantillons de mélanges concentrés du copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène avec plusieurs solvants. On a mis en évidence des phases mésomorphes. On a établi un rapport entre la formation de ces phases et la constitution chimique de la macromolécule.

Szwarc a récemment préparé des copolymères séquencés styrolène-oxyde d'éthylène du type ABA, possédant des propriétés de solubilité singulières ([1]). Ces propriétés sont en rapport avec la constitution chimique de la macromolécule, qui contient de longues séquences d'affinités contraires, la séquence polystyrolène (B) hydrophobe et les séquences polyoxyéthylène (A) hydrophiles. Il peut donc y avoir analogie entre les propriétés de ce copolymère et celles des savons.

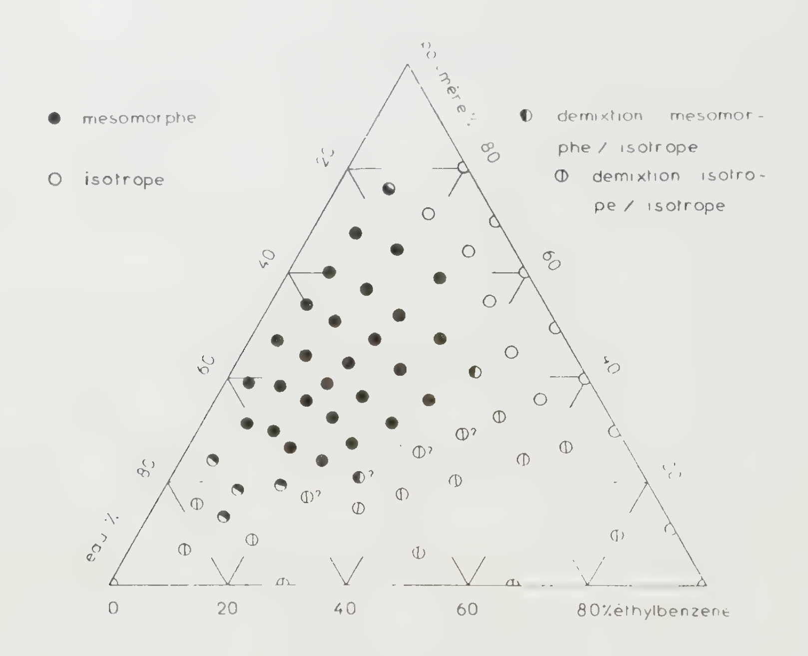
Or, on sait que les savons forment, avec des solvants de nature et de polarité diverses, des gels mésomorphes ([2]), ([3]), ([4]). Nous nous sommes donc proposés de vérifier si de tels gels peuvent être obtenus avec ce copolymère de Szwarc, en dépit de sa masse moléculaire bien plus élevée que celle des savons. Nous avons employé comme techniques expérimentales l'observation au microscope polarisant et la diffraction des rayons X.

Nous avons étudié un copolymère séquencé du type ABA, contenant 44 % de polyoxyéthylène (A) et 56 % de polystyrolène (B). La masse moyenne en poids ($\overline{M}_w$) de la séquence centrale B, déterminée par diffusion de la lumière, est égale à 7 900. La méthode détaillée de préparation chimique et les caractéristiques physicochimiques d'une série de tels copolymères feront l'objet d'une Communication prochaine. Nous avons préparé les échantillons des mélanges copolymère-solvants par pesée directe des constituants. Après homogénéisation par chauffage à 80° C, nous les avons laissé reposer à température ordinaire de façon à leur permettre d'atteindre l'équilibre.

Nous avons tout d'abord examiné le système ternaire copolymère-eau-éthylbenzène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un gel mésomorphe et déterminer son domaine d'existence dans le diagramme de phases (*figure*). D'aspect macroscopique translucide, ce gel présente au microscope polarisant des textures biréfringentes comparables à celles de la phase « médiane » des systèmes savon-eau dont la structure est du type nématique ([2]).

Nous avons étudié ce gel aux rayons X et confirmé cette structure. En effet, les diagrammes de diffraction indiquent, comme pour la phase

« médiane » des systèmes savon-eau, la structure suivante : Les séquences hydrophobes du copolymère, en mélange avec l'éthylbenzène, sont localisées dans des cylindres indéfinis et parallèles, assemblés selon un réseau hexagonal; l'espace entre les cylindres est rempli par le mélange des séquences hydrophiles du copolymère avec l'eau. Dans ce modèle, chacune des séquences du copolymère a une configuration de chaîne chaotique. Le diamètre des cylindres dépend essentiellement de la teneur en éthylbenzène du système et la distance qui sépare leurs axes est liée principalement à la teneur en eau; ils sont respectivement de l'ordre de 150 et 200 Å. Nous pouvons donc affirmer que, dans le gel mésomorphe, les séquences se disposent, selon leurs affinités, dans des régions distinctes et juxtaposées,



les unes polaires, les autres non polaires. Les résultats détaillés de cette étude de structure feront l'objet d'une Communication ultérieure.

Le domaine d'existence de ce gel mésomorphe est séparé du reste du diagramme de phases par une zone de démixtion (*fig.* 1), dans laquelle le gel est en équilibre avec du liquide isotrope; ceci démontre que le gel constitue bien une phase définie, au sens de la règle des phases de Gibbs.

Les échantillons pauvres en copolymère se présentent sous la forme d'émulsions laiteuses, qui résultent du mélange mécanique intime des solutions isotropes du copolymère dans l'eau et dans l'éthylbenzène. Par centrifugation (100 000 g/4 h), elles se rompent en une solution aqueuse et une solution organique. Il convient de noter cependant que la décantation de l'émulsion n'est pas totale; il reste une couche intermédiaire de gel blanc opaque. Mais, sous l'effet d'une agitation mécanique, ce gel

se liquéfie et une nouvelle centrifugation permet d'en extraire encore une solution aqueuse et une solution organique.

En ce qui concerne les deux systèmes binaires copolymère-eau et copolymère-éthylbenzène, leur comportement et leur aspect même diffèrent notablement. En effet, l'eau pure gonfle le copolymère en un gel mésomorphe, tandis que l'éthylbenzène le dissout complètement en donnant naissance à des solutions isotropes. Cela est dû au fait que l'éthylbenzène est un solvant des deux types de séquences du copolymèré, alors que l'eau ne dissout que les séquences polyoxyéthylène.

Pour obtenir un gel mésomorphe, il n'est pas indispensable d'opérer dans un système comportant deux solvants, ainsi que le montre l'étude du système binaire copolymère-eau. Un seul solvant suffit souvent pour provoquer la formation de phases mésomorphes, pourvu qu'il dissolve bien une seule des deux séquences. Nous avons pu obtenir et identifier des phases mésomorphes dans les mélanges binaires du copolymère avec les solvants suivants :

Solvant.	Polystyrolène.	Polyoxyéthylène.
Éther	Bon solvant	Précipitant
Phtalate de butyle	»	Mauvais solvant
Acétate d'éthyle	»	»
Méthacrylate de méthyle	»	»
Tétrachloréthane	»	»
Eau	Précipitant	Bon solvant
Nitrométhane	»	»

Selon le solvant, les gels sont du type nématique ou smectique. Ils sont très stables; en effet, dans le cas du mélange copolymère-méthacrylate de méthyle, la polymérisation du méthacrylate de méthyle — par irradiation ultraviolette — ne détruit pas l'organisation : le polyméthacrylate de méthyle reste engagé dans le gel et fige l'édifice. Ceci permet, d'ailleurs, d'envisager la préparation, par polymérisation dans le gel, de polymères de textures mésomorphes et de caractéristiques nouvelles.

Nous avons consigné dans cette Note un certain nombre de données expérimentales sur les systèmes binaires et ternaires obtenus avec un copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène. Ces résultats mettent en relief le caractère amphipathique du polymère. Des études parallèles, qui sont encore en cours, nous permettront d'étendre ces conclusions à un grand nombre de copolymères séquencés, par exemple aux couples styrolène-glutamate de benzyle, styrolène-méthacrylate de méthyle.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) D. H. RICHARDS et M. SZWARC, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1644.
(2) V. LUZZATI, H. MUSTACCHI et A. E. SKOULIOS, *Disc. Faraday Soc.*, 25, 1958, p. 43.
(3) A. E. SKOULIOS, *Thèse*, Strasbourg, 1959.
(4) P. SPEGT, *Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1960.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Observations sur la rayure d'un verre sodicocalcique par une pointe de cassitérite; identification par microdiffraction électronique de cristaux formés par réaction chimique, au cours de la rayure.* Note (*) de M[lle] **Odile Croissant**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours d'une étude au microscope électronique des rayures sur verre, nous avons été amené à observer la morphologie de ces rayures et à identifier par microdiffraction électronique les produits extraits de celles-ci.

Nos essais ont été pratiqués sur un verre à vitre dont la composition (exprimée en milliatomes-grammes contenus dans 100 g de verre) est : Si, 1 205; Al, 26; Fe, 1; Mg, 87; Ca, 152; Na, 445; K, 0,4; S, 3.

Les rayures ont été d'abord faites à la main, puis en utilisant le dispositif suivant : un disque de verre est fixé sur un plateau horizontal de lapidaire entraîné par un moteur à réducteur. La pointe est solidaire d'un écrou entraîné par une vis horizontale dont la rotation est provoquée par le moteur du lapidaire. Ce dispositif emprunté à une machine pour enregistrement du son permet d'obtenir des rayures en spirale dont le pas est de 0,3 mm. La vitesse linéaire de déplacement du disque par rapport à la pointe est d'environ 1 à 3 cm/s.

Les pointes utilisées pour provoquer la rayure ont été préparées à partir de cristaux de cassitérite naturelle provenant de Breitenbrunn près Schwarzenberg (Saxe). Des pointes coniques d'angle de 120° étaient obtenues par usure sur un disque abrasif. Elles se terminaient par un méplat de 50 à 75 μ de diamètre. Nous avons également utilisé des cristaux où l'intersection de trois faces formait une pointe convenable.

Les rayures sont faites à sec et à l'air libre.

L'effort vertical appliqué sur la pointe a varié de 5 à 80 g, ceci correspond à une pression moyenne de l'ordre de 500 kg/cm^2 sur la surface de contact. Mais par suite des irrégularités de celle-ci, des pressions bien supérieures sont certainement réalisées localement.

Les rayures obtenues ont été examinées au microscope électronique en utilisant la technique classique de réplique simple : une solution concentrée de formvar est déposée immédiatement à la surface du verre rayé, puis séchée à l'air libre. Cette réplique, détachée à sec de la surface du verre, est ombrée facultativement au palladium, puis recouverte d'une couche de carbone. Après cette dernière opération, la première matrice en formvar est dissoute et l'observation est faite sur la réplique en carbone. Cette réplique est une réplique d'extraction : examinée au microscope électronique elle révèle la présence de nombreux fragments fortement absorbants (*fig.* 1). Par contre une seconde réplique faite sur la même surface permet de reconnaître la topographie du sillon de rayure débarrassé des copeaux enlevés lors de la première opération et dont on voit encore l'em-



Fig. 1. — Réplique négative de la rayure × 13 000.

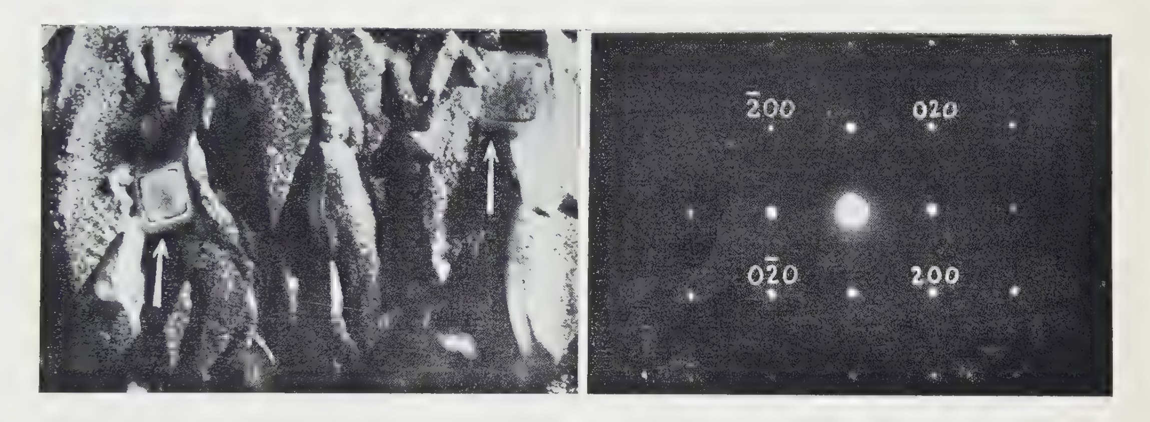


Fig. 2. — Cristaux extraits × 33 000.

Fig. 3. — Diagramme d'un des cristaux

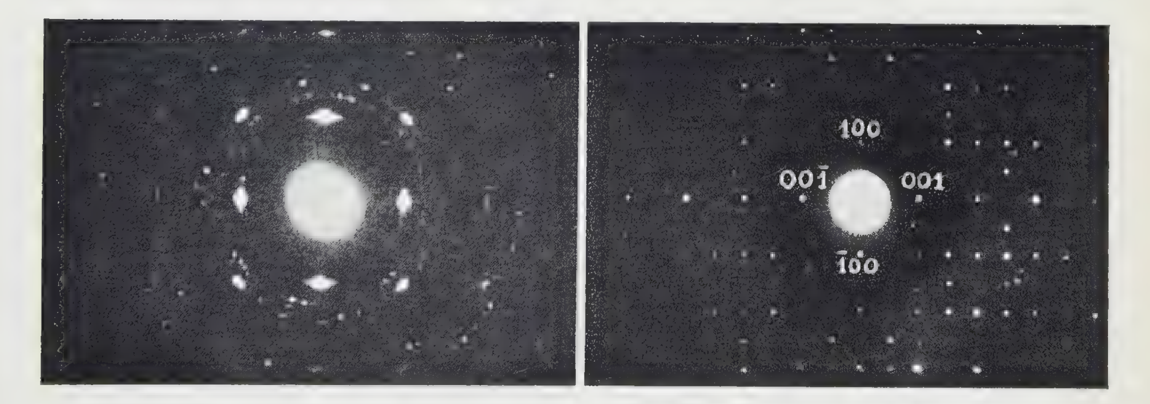


Fig. 4.

Fig. 5.

Autres types de diagrammes.

preinte. En dehors des particules de verre, abondantes et facilement reconnaissables, et dont la taille varie de 0,5 à 1,5 μ, les extraits des rayures entraînés par la réplique et examinés par microdiffraction électronique donnent des images de diffraction : ils sont donc cristallisés. Les particules de verre sont, elles, totalement amorphes.

Cette dernière constatation a été vérifiée par l'observation d'un fin broyage de verre sur verre obtenu dans des conditions voisines de la rayure : après une telle manipulation aucun produit cristallisé n'est apparu.

La comparaison avec les diagrammes de la cassitérite obtenus par ailleurs [1] montre que les débris de pointe sont relativement peu nombreux.

Après ces premières observations nous avons procédé à une exploration soignée des extraits des rayures, en utilisant un diaphragme de sélection de 10 μ isolant 0,25 μ de la préparation. Des microcristaux de section carrée ou rectangulaire de 0,2 à 0,3 μ de côté ont été examinés (*fig.* 2); ils donnent des diagrammes de monocristaux, tous identiques et fugaces (*fig.* 3). qui après une certaine irradiation aux électrons présentent une texture fibreuse (*fig*, 4).

Ces cristaux sont en général situés dans la zone la plus bouleversée de la rayure; leur développement suppose des conditions précises que nous nous proposons de déterminer ultérieurement. Pour calculer la valeur des intervalles des plans réticulaires correspondants nous avons utilisé comme référence les anneaux du palladium recristallisé sous le faisceau d'électrons. L'étude a été effectuée sous une tension de $75 \pm 0,2$ kV. Par la suite les distances réticulaires ont été déterminées à partir de la constante $L\lambda$ de l'appareil, L étant la distance équivalente objet-plaque $= 485 \pm 2$ mm, qui dans l'appareil utilisé est indépendante de l'excitation de l'objectif. Les diagrammes de ces cristaux correspondent à un réseau primitif de cubes centrés d'arête $a_0 = 3,95$ Å et sont identiques à un des types obtenus à partir de $Ca\,Sn\,O_3$ synthétique [1]. Ces cristaux reposent le plus souvent sur la face (001).

Nous avons également, dans des cas dispersés, pu retrouver les deux autres types de diagrammes de $Ca\,Sn\,O_3$ soit dans les rayures à la main, soit dans les rayures à la machine (*fig.* 5).

En utilisant un diaphragme de sélection de 100 μ on obtient des diagrammes de Debye-Scherrer parmi lesquels quelques diagrammes de $CaSnO_3$ nettement caractérisés. Quelques autres n'ont pas encore été identifiés.

Ces résultats confirment l'hypothèse initiale de M. H. Saucier relative à la possibilité de réactions chimiques au cours de la rayure. Ces réactions seraient dues à la forte pression et à la température élevée qui apparaissent alors dans la zone de contact.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) P. Selme et O. Croissant *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 564.

CRISTALLOGRAPHIE STATISTIQUE. — *Théorie de l'information et détermination des structures.* Note (*) de Mme **Janine Lajzerowicz** et M. **Joseph Lajzerowicz**, transmise par M. Louis Néel.

Combinant la théorie de l'information et la connaissance des intensités de diffraction on obtient une densité de probabilité de position des atomes.

Pour construire la série de Fourier représentant la densité électronique dans la maille élémentaire, il faut connaître à la fois l'amplitude et la phase des coefficients de la série : Ces coefficients sont appelés les facteurs de structure. L'expérience nous fournit directement les amplitudes, les phases restant inconnues.

Nous connaissons :

— la formule chimique et le nombre n d'atomes par maille élémentaire;

— les valeurs absolues A_H des facteurs de structures normalisés

$$|E_H| = A_H, \qquad \text{où} \quad E_H = \sum_i^n s_i \exp(2\pi i \mathbf{H}.\mathbf{R}_i),$$

les s_i étant connus et $\mathbf{R}_i$ définissant la position de l'atome i.

Considérons l'espace de configuration à $3n$ dimensions où un point $\mathbf{R}$ a pour coordonnées $\{\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_n\}$ et découpons le cube élémentaire $\{0 \leq x_i < 1\}$ en un certain nombre de domaines ω_α (divisons l'axe x_i en N intervalles égaux, le nombre de domaines est alors égal à N^{3n}).

Le point $\mathbf{R}$ représentant la structure se trouve sur les surfaces $E_H^2 = A_H^2$. Nous pouvons alors formuler le problème de la façon suivante : soit $P(\mathbf{R})$ la densité de probabilité de position dans l'espace de configuration, cette densité de probabilité sera nulle partout sauf sur le ou les points communs aux surfaces $E_H^2 = A_H^2$ [1].

Nous allons essayer de déterminer $P(\mathbf{R})$ en imposant une condition moins restrictive. Nous allons écrire que la valeur moyenne de E_H^2 égale A_H^2 et pour terminer la détermination de P utiliser un critère dû à la théorie de l'information [2], [3].

Si P_α est la probabilité, que $\mathbf{R}$ soit en ω_α on a les équations suivantes :

$$(1) \qquad \sum_\alpha P_\alpha = 1,$$

$$(2) \qquad \sum_\alpha E_H^2(\alpha)\, P(\alpha) = A_H^2 \qquad \text{(pour tous les } E_H^2 \text{ mesurés)},$$

$$(3) \qquad \mathcal{H} = -\sum_\alpha P(\alpha) \log P(\alpha) \text{ maximum}.$$

En théorie de l'information $\mathcal{H}$ est appelé l'entropie. La condition (3)

revient à déterminer une loi de probabilité qui n'est plus uniforme. La méthode des multiplicateurs de Lagrange donnera

(4) $$P_\alpha = C \exp\left[\sum_H \lambda_H E_H^2(\alpha)\right],$$

les coefficients C et λ_H étant déterminés par les conditions (1) et (2). Si l'on fait tendre le nombre de domaines vers l'infini on a

(5) $$P(\mathbf{R}) = C \exp\left[\sum_H \lambda_H E_H^2\right],$$

avec

$$E_H^2 = 1 + 2\sum_{ij} s_i s_j \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$$

en intervertissant l'ordre des sommations on peut écrire :

(6) $$P(\mathbf{R}) = C \exp\left[\sum_H \lambda_H\right] \exp\left[2\sum_{ij} s_i s_j \sum_H \lambda_H \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\right],$$

en posant

$$\sum_H \lambda_H \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \Psi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j).$$

(7) $$P(\mathbf{R}) = C \exp\left[\sum_H \lambda_H\right] \Pi_{ij} \exp[2 s_i s_j \Psi(\mathbf{R}_i . \mathbf{R}_j)].$$

L'équation (7) montre que la seule donnée des amplitudes ne renseigne que sur les distances interatomiques et l'on retrouve une formule assez analogue à celle de Karle et Hauptman [4] déterminée à partir du problème des marches au hasard.

En développant P (**R**) au premier ordre on trouve

(8) $$C\left(1 + \sum_H \lambda_H\right) = 1$$

et

(9) $$\lambda_H = \frac{A_H^2 - 1}{2C\sum_{ij} s_i^2 s_j^2},$$

donc

$$\Psi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \sum_H \frac{A_H^2 - 1}{2C\sum_{ij} s_i^2 s_j^2} \cos 2\pi \mathbf{H}.(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j),$$

on reconnaît ici la fonction de Patterson « aiguisée » dont on a éliminé le pic à l'origine. On a d'ailleurs $\sum_H \lambda_H = 0$.

On peut aussi introduire la connaissance d'un certain nombre de E_k par les conditions

$$\sum_{\alpha} P(\alpha)\, E_k(\alpha) = A_k$$

et trouver une loi P (**R**) qui nous permettra de localiser les atomes.

En conclusion, le critère de l'entropie maximum permet de déterminer une loi de probabilité plausible, différente de l'hypothèse de probabilité uniforme utilisée par tous les auteurs [*voir* cependant ([5])]. Notre loi de probabilité donne en première approximation la fonction de Patterson. Il est à remarquer que la méthode est assez analogue à celle qui, en mécanique statistique, fait passer des ensembles microcanoniques aux ensembles canoniques.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 823.
([2]) L. Brillouin, *La Science et la Théorie de l'Information*, Masson, Paris, 1959.
([3]) E. T. Jaynes, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 620.
([4]) J. Karle et H. Hauptmann, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 48.
([5]) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 405.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de deux antimoniates spinelles.* Note (*) de MM. **Jean Dulac** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

Les deux antimoniates $Sb_2Co_7O_{12}$ et $Sb_2Zn_7O_{12}$ constituent le premier exemple de spinelles cubiques à cations penta et bivalents. On donne leurs caractéristiques cristallines et la répartition atomique.

En dehors des composés Sb_2CoO_6 et Sb_2ZnO_6 (A. Byström, B. Hök et B. Mason, 1941) (1) l'étude des systèmes Sb_2O_5-CoO et Sb_2O_5-ZnO montre qu'il existe, dans la région des fortes teneurs en oxyde bivalent, des composés définis de formules : $Sb_2Co_7O_{12}$ et $Sb_2Zn_7O_{12}$.

Ces derniers se préparent facilement par chauffage à l'air des mélanges $Sb_2O_3+7M^{II}O$, la température étant progressivement élevée jusqu'à 1200°C, en 24 h. L'antimoniate de cobalt se présente sous la forme d'une poudre noire, celui du zinc sous la forme d'une poudre jaune claire.

L'étude des diagrammes Debye-Scherrer montre qu'on a affaire à des substances cristallisant dans le système cubique et isotypes des spinelles. Le tableau I donne leurs principales caractéristiques cristallines.

Tableau I.

Formules.	Mailles (Å).	Z.	P*m*.	V*m*(Å³).	D*x* (g/cm³).
$Sb_2Co_7O_{12}$..........	8,523	8/3	848,1	232,2	6,027
$Sb_2Zn_7O_{12}$..........	8,594	8/3	893,2	238,0	6,230

Pour se ramener à la description cristallographique habituelle des spinelles, nous écrirons la formule de ces antimoniates de la manière suivante :

$$\{Sb_{2-x}M^{II}_{4+x}\}(Sb_x M^{II}_{3-x})O_{12},$$

où { } représente les sites octaédriques (16 *d*) et ( ) les sites tétraédriques (8 *a*) (E. F. Bertaut, 1950) (2).

La détermination du paramètre *x* fixant la répartition atomique a été effectuée, dans le cas de l'antimoniate de cobalt, à partir de l'étude des rapports d'intensités :

$$\frac{I(222)}{I(220)} \quad \text{et} \quad \frac{I(622)}{I(533)}.$$

Le tableau II donne les valeurs calculées de ces rapports en fonction de *x*.

Tableau II.

x.	0.	0,5.	1.	1,5.	2.
$\frac{I(222)}{I(220)}$.......	1,526	0,916	0,453	0,244	0,125
$\frac{I(622)}{I(533)}$.......	0,854	0,640	0,460	0,319	0,206

Les valeurs observées : I (222)/I (220) = 1,516 et I (622)/I (533) = 0,860 montrent clairement que la totalité de l'antimoine se trouve sur les sites octaédriques ($x = 0$). On est conduit aux mêmes conclusions dans le cas de l'antimoniate de zinc. On peut donc écrire ces antimoniates de la manière suivante :

$$\{Sb_2Co_4\}(Co_3)O_{12} \quad \text{et} \quad \{Sb_2Zn_4\}(Zn_3)O_{12},$$

ce qui correspond à la répartition atomique dans le groupe d'espace O_h^7 — F$d\,3m$:

8 M^{II} en (8 a), 32/3 M^{II} + 16/3 Sb en (16 d), 32 O en (32 e).

La préférence marquée de l'antimoine pentavalent pour les sites octaédriques pouvait d'ailleurs laisser prévoir une semblable répartition. Le tableau III donne les valeurs comparées des facteurs de structures observés et calculés, dans le cas de l'antimoniate de cobalt.

Tableau III.

hkl	111.	220.	311.	222.	400.	331.	422.	333, 511.	440.
F_{obs}	0,84	1,23	2,24	1,86	3,19	0,62	1,09	2,22	4,29
F_{calc}	0,89	1,23	2,49	1,87	3,22	0,75	0,98	2,07	3,38
hkl	531.	620.	533.	622.	444.	551, 711.	642.	731, 533.	800.
F_{obs}	0,75	0,76	1,75	1,63	2,15	0,67	0,82	1,56	3,17
F_{calc}	0,66	0,83	1,76	1,63	2,19	0,59	0,72	1,57	3,56
hk	660, 822.	555, 751.	662.	840.	753, 911.				
F_{obs}	0,65	1,47	1,56	1,77	0,54	–	–	–	–
F_{calc}	0,66	1,44	1,44	1,80	0,51	–	–	–	–

Ces valeurs conduisent à un facteur

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,04.$$

Le paramètre u de position des ions oxygènes a été déterminé à partir de la mesure des rapports d'intensités :

$$\frac{I(422)}{I(531)}, \quad \frac{I(531)}{I(620)} \quad \text{et} \quad \frac{I(511\text{-}333)}{I(440)}.$$

On obtien ainsi :

$u = 0,390 \pm 0,005$ dans le cas du zinc,

$u = 0,380 \pm 0,005$ dans le cas du cobalt.

On peut considérer ces deux antimoniates comme dérivant des titanates pinelles $TiM_2^{II}\,O_4$ par une substitution du type

$$3\,Ti = 2\,Sb + M^{II}.$$

analogue à celle qui conduit aux composés du type trirutile ($Sb_2M^{II}O_6$) (Byström, 1941).

C'est à notre connaissance le premier exemple de spinelles à cations bi- et pentavalents.

Au cours de cette étude nous avons utilisé les méthodes d'étude des spinelles exposées par E. F. Bertaut (1950) et déjà utilisées dans l'étude des germanates spinelles (Durif, Bertaut et Pauthenet, 1956) (3).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) A. Byström, B. Hök et H. Mason, *Akr. Kemi. Min. Géol.*, 15 B, n° 4, 1941, p. 1-8.

(2) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213; 231, 1950, p. 88.

(3) A. Durif, E. F. Bertaut et R. Pauthenet, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 525-543.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
Institut Fourier, Grenoble.)

MINÉRALOGIE. — *Détermination de l'âge de quelques galènes de la vallée du Niari (Moyen-Congo).* Note (*) de MM. **Georges Durand** et **Claude Lay**, transmise par M. Marcel Roubault.

Les auteurs ont déterminé l'âge de sept minéraux de plomb (six galènes et une cérusite) du bassin minéralisé de la vallée du Niari. L'âge moyen de 630 mA (1) indiqué comme probable par G. Bigotte (2) est sensiblement confirmé dans cinq cas; par contre une nette différence apparaît pour deux mesures.

Les techniques et le matériel utilisés pour cette étude ont été sommairement décrits dans une Note précédente (3).

Cinq des minéraux étudiés ont été fournis par M. Vincent, Chef de Mission du Syndicat de la Loutété (B. R. G. M.) (M' Passa, Hapilo, M'Fouati, Amas F, N'Zala); les deux autres ont été prélevés dans les collections de l'École Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (E. N. S. G.) (Mindouli, Collection Enseignement; Djenguilé, Collection thèse Bigotte).

Du point de vue géologique et minéralogique, les échantillons se présentent de la manière suivante :

Hapilo. — Galène finement cristallisée, macroscopiquement très pure provenant de la mine de Hapilo. Le gisement se situe dans la partie supérieure de la vallée de la rivière Galonga. La minéralisation qui comprend principalement des composés sulfurés et oxydés de plomb et zinc est étroitement liée à un système de failles affectant les dolomies massives désignées sous la rubrique « SC III supérieur » (série schisto-calcaire).

M'Fouati. — Galène finement cristallisée et macroscopiquement très pure, provenant de la mine de M'Fouati, située dans la vallée de la Loutété. Ce gisement est composé d'amas de minéraux oxydés de plomb et zinc. La minéralisation se trouve dans les plis du SC III supérieur et moyen, en relation avec un système de failles de direction combienne.

Amas F (M'Fouati). — Galène cristallisée sous forme de grands agrégats lamellaires provenant des travaux de mise en exploitation de l'Amas F, petite colline située à environ 1 km à l'Ouest de la mine de M'Fouati; la minéralisation, constituée principalement de produits sulfurés et oxydés de plomb, se trouve dans les dolomies massives du SC III.

M'Passa. — Galène cristallisée sous forme de larges agrégats lamellaires provenant de la descenderie de la mine de M'Passa. Ce gîte se situe dans le bassin de la Louvisie orientale, en bordure du plateau des Cataractes. La minéralisation essentiellement sulfurée (Cu, Pb, Zn et Co) se trouve dans la partie tout à fait supérieure des dolomies du SC III.

N'Zala. — Galène bien cristallisée avec inclusions de blende et pyrite provenant de l'indice minéralisé de N'Zala, situé dans le cours supérieur de la rivière Mimbodi. La minéralisation est localisée dans des grès feldspa-

thisés appartenant vraisemblablement à la partie de la série schisto-gréseuse (PIc) du M'Pioka ([2]).

Mindouli. — Cérusite blanche bien cristallisée provenant de la collection minéralogique de l'E. N. S. G. Ne peut donc être située avec précision.

Djenguilé. — Galène cristallisée en larges agrégats tabulaires contenant des inclusions de blende et pyrite avec traces de malachite. C'est l'échantillon T_3 décrit dans la thèse de G. Bigotte ([2]).

Ce dernier le situe, au sein du gisement de Djenguilé, dans la zone se trouvant à l'Ouest de la rivière Lousimba; mais il fait remarquer la présence d'un important chapeau de fer radioactif. La minéralisation de Djenguilé est encaissée dans les dolomies du SC III supérieur.

Les mesures effectuées sur les échantillons décrits ci-dessus ont donné les résultats suivants :

Origine.	206/204.	207/204.	206/207.	Age (mA).	Age géologique apparent.
Hapilo.....	17,79 ± 0,19	15,65 ± 0,20	1,137 ± 0,006	630 mA ± 100	pré-cambrien
M'Fouati...	17,67 ± 0,22	15,56 ± 0,19	1,135 ± 0,007	650 mA ± 100	
Amas F....	17,67 ± 0,23	15,56 ± 0,24	1,135 ± 0,006	650 mA ± 100	
M'Passa...	18,28 ± 0,21	15,96 ± 0,19	1,145 ± 0,005	650 mA ± 100	
N'Zala....	17,76 ± 0,27	15,50 ± 0,22	1,146 ± 0,007	510 mA ± 100	fin cambrien
Mindouli...	17,70 ± 0,23	15,51 ± 0,22	1,141 ± 0,006	580 mA ± 100	cambrien
Djenguilé...	17,79 ± 0,21	15,43 ± 0,14	1,153 ± 0,006	420 mA ± 100	silurien

Il ressort de ce tableau que pour des minéraux dont six sont situés dans la même série stratigraphique (dolomies du SC III), les quatre galènes de M'Fouati, Hapilo, Amas F et M'Passa donnent un âge cohérent variant entre 630 et 650 mA; la cérusite de Mindouli donne un âge légèrement inférieur (580 mA) mais cependant cohérent puisque c'est un minéral secondaire. Par contre, la galène de Djenguilé est nettement plus jeune, 420 mA; ceci ne peut s'expliquer que par la présence de plomb radiogénique provenant de la minéralisation uranifère signalée par G. Bigotte ([2]).

Pour la galène de N'Zala située dans une autre série stratigraphique (PIc) (à 175 m au-dessus du schisto-calcaire) l'âge plus jeune (510 mA) pourrait, peut-être, s'expliquer par une minéralisation secondaire au départ de plomb provenant du schisto-calcaire avec transport (diffusion ?) au travers des grès.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) mA : million d'années.

([2]) G. Bigotte, *Bull. Direction des Mines et de la Géologie*, n° 9, 1959.

([3]) G. Durand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4018.

([4]) A. Holmes, *Trans. Edim. Geol. Soc.*, 17, Part 3, p. 183-216.

(Travaux du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy.)

GÉOLOGIE. — *Rapports entre les zones subbétiques et le flysch à l'Est d'Alcala de los Gazules (Province de Cadix, Espagne Méridionale).* Note (*) de MM. **Pierre Chauve** et **Jean Didon**, transmise par M. Paul Fallot.

Depuis les travaux de J. Gavala [1], le « flysch » de la province de Cadix est classiquement rapporté au Nummulitique. Il serait ainsi transgressif et discordant sur les différents étages (Trias à Crétacé) de la zone subbétique. Cependant, nous avons montré [2], [3] que le « flysch gaditan » est un ensemble allochtone constitué de plusieurs grandes unités superposées.

Les rapports entre la zone du flysch et le subbétique n'ont pas encore été étudiés en détail. Par trois coupes relevées sur le bord est et le bord sud de la Sierra de las Cabras, à 12 km à l'Est d'Alcala de los Gazules, nous

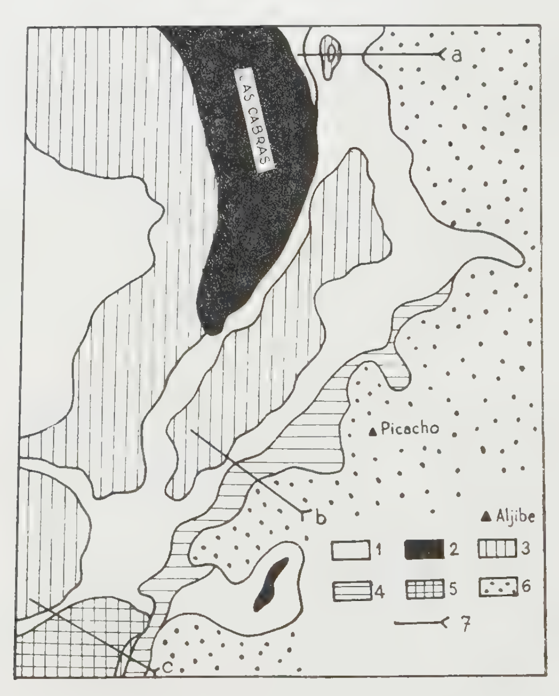


Fig. 1. — Schéma géologique du Sud de la Sierra de las Cabras et de la Sierra de l'Aljibe. 1. Trias; 2. Jurassique subbétique; 3. Crétacé et Éocène subbétiques; 4. Série de base de l'Aljibe; 5. Marnes à microbrèches nummulitiques; 6. Grès de l'Aljibe; 7. Trace des coupes des figures 2, 3 et 4.

allons montrer combien ils sont complexes. La petite carte ci-jointe situera ces coupes (*fig.* 1).

Le Cerro de la Castilleja (*fig.* 2), montre au sein du Trias, une petite écaille locale de marno-calcaires néocémiens à *Aptychus* 2, 4. Le trias sous-jacent 1, 5 comporte des grès, des pélites et du gypse. Il s'étend largement de l'autre côté de l'Arroyo del Caballo où il supporte, rabotée à sa base, la série jurassique et crétacée subbétique de las Cabras 6.

C'est à cette série que paraît se rattacher l'écaille du Cerro de la Castilleja. Vers l'Est, le Trias supporte les grès de l'Aljibe. Le Trias sus-jacent 3 est formé de grès, de pélites et surtout d'une brèche dolomitique.

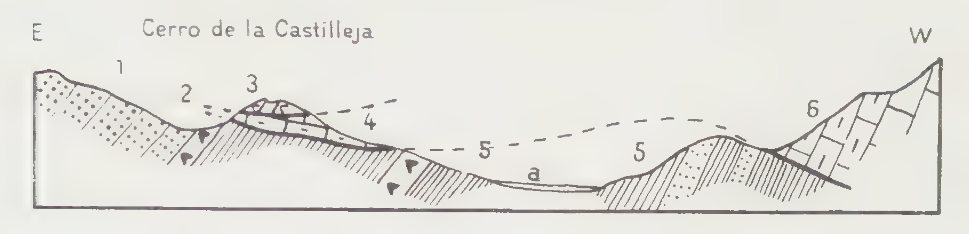


Fig. 2. — Coupe suivant la trace *a*.

1. Trias : grès, argilites et gypse; 2. Marno-calcaires blancs néocomiens à *Aptychus*; 3. Trias : argilites, grès et dolomies; 4. Marno-calcaires néocomiens avec calcaires à silex; 5. Trias; 6. Marno-calcaires crétacés et calcaires jurassiques de las Cabras.

A l'Ouest de la Sierra del Aljibe, la Peña del Almed montre un bloc de calcaire jurassique situé dans une position analogue au sein du Trias.

Près du Puerto del Algarrobo (*fig.* 3), les Grès de l'Aljibe et le « *flysch* » sous-jacent sont séparés des marno-calcaires subbétiques par une importante lame de Trias comportant des grès, des dolomies et des ophites.

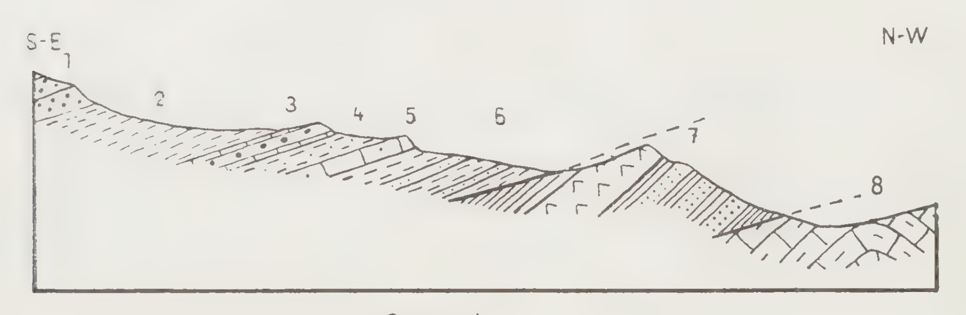


Fig. 3. — Coupe suivant la trace *b*.

La coupe que nous pouvons relever près du Puerto del Algarrobo est la suivante :

1. Grès de l'Aljibe.
2. Argilites feuilletées, probablement Oligocène (environ 50 m).
3. Calcaire détritique, brèche calcaire et calcaire gréseux à Nummulites (Eocène).
4. Marnes contenant de petits bancs microbréchiques à Nummulites (12 à 15 m). Vers la base, s'observe un lit bréchique à Nummulites très abondantes.
5. Calcaire gréseux, gris à silex, à *Microcodium* (Eocène inférieur probable : 10 m).

6. Marnes grises à débit conchoïdal, contenant des plaquettes calcaires à *Globotruncana* (Sénonien).

7. Trias : grès, pélites, avec dolomies et ophites.

8. Marno-calcaires subbétiques (Crétacé supérieur à Yprésien).

En allant vers Alcala de los Gazules, le sommet de los Espertales montre (*fig.* 4) les marno-calcaires subbétiques (1) reposant sur une mince semelle de Trias marnogypsifère (2) sous laquelle apparaît une série de marnes à microbrèches (3), nummulitiques, dont le faciès rappelle les séries du « flysch ».

De l'autre côté de la vallée, sur le versant du Cerro de los Regajales, une lame de marno-calcaires subbétiques (4) s'observe entre le « flysch » précédent et la série de base (5) des Grès de l'Aljibe (6).

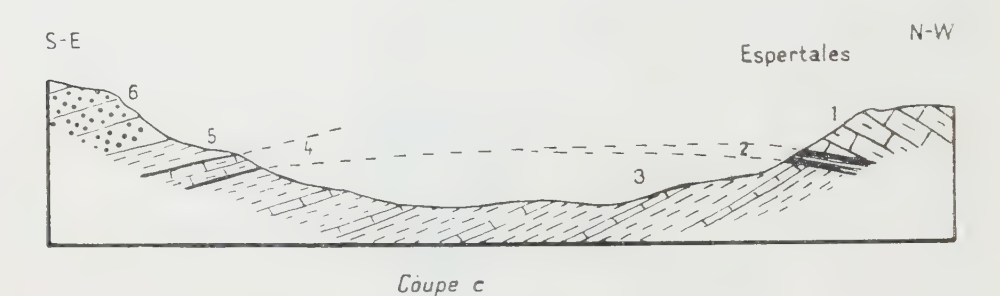


Fig. 4. — Coupe suivant la trace *c*.

De ces observations, le Subbétique de la Sierra de las Cabras apparaît constituant une écaille enveloppée de Trias et coincée dans un ensemble formé de flysch. Nos recherches ne sont pas encore suffisamment avancées pour déterminer l'importance de cet écaillage. Mais elles nous montrent, au front des nappes du flysch (nappe de l'Aljibe) ([2]), ([3]), des complexités structurales, probablement secondaires, affectant à la fois le subbétique et le flysch.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) J. Gavala y Laborde, *Mapa geológico de la Provincia de Cadiz*, en escala de 1/100 000e Inst. geol. España, 1924.

([2]) P. Chauve, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1960, 2 (sous presse).

([3]) J. Didon, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 2 (sous presse).

GÉOLOGIE. — *Pénétration des sédiments du Cénomanien dans le karst jurassique du Poitou.* Note (*) de M. **Gilbert Mathieu**, transmise par M. Paul Fallot.

Sur le grand plateau de calcaire bathonien qui s'étend au Nord-Ouest de Poitiers, entre les vallées du Clain et de l'Auxances, il existe un lambeau de Callovien de quelques kilomètres carrés, sur le territoire de la commune de La Jarrie-Le Pouzioux. On exploite le calcaire du Callovien dans une carrière située au Sud du hameau du Grand-Beuvoir, le long de la route de Poitiers à Quincay.

Il y a là une sorte de petit synclinal de Callovien, car le Callovien présente dans cette carrière un pendage de 1° au Sud, tandis que dans la bande callovienne de la rive gauche de l'Auxances le pendage est de 1° ou 2° au Nord.

Le front de taille orienté Nord-Sud, avec une hauteur de 5 à 6 m, entaille des calcaires blancs à *Reineckia anceps* devenant oolithiques dans la partie supérieure. Or, au milieu de ce front de taille, on peut observer une sorte de galerie horizontale longue de 100 m environ, haute de 0,10 à 0,20 m, où la circulation des eaux a modifié complètement la nature des terrains. Au toit de la galerie le calcaire est devenu poreux, scoriacé, et il est fortement coloré par la limonite. Sous la galerie, le calcaire est durci, par recristallisation : il est devenu jaune et dur. En ce qui concerne le remplissage de la galerie, on constate, le dépôt de couches d'argile bleuâtre et de sables grossiers d'une teinte rouille à grisâtre; quelquefois sables et argiles sont mélangés. Verticalement, à partir du plafond de la galerie, se sont développées des cristallisations de calcite qui obturent le plus souvent cette ancienne galerie.

L'ensemble de la zone ainsi modifiée dans le front de taille peut faire 1 à 1,40 m de développement vertical.

A l'extrémité nord de cette même carrière, sous le plan incliné d'accès, existe une poche de dissolution du Callovien dans laquelle la stratification des marnes bleues feuilletées et des sables grossiers est parfaitement conservée. Du côté sud, des fissures verticales sont remplies de sables glauconieux.

L'interprétation de ces phénomènes est simple, car il existe encore une butte de grès typiques du Cénomanien non loin de la carrière, au château du Grand-Beuvoir. On peut reconnaître dans les marnes bleues ou grisâtres feuilletées et les sables quartzeux grossiers les sédiments de base du Cénomanien de la région qui s'enfoncent entre Neuville-de-Poitou, Vendeuvre et Mirebeau sous la cuesta de Crétacé supérieur.

On doit donc conclure à la pénétration, dans un karst jurassique ante-cénomanien, des sédiments d'une ancienne couverture de Cénomanien aujourd'hui disparue et dont il ne reste que quelques buttes.

La trace de phénomènes analogues existe entre Poitiers et le horst de Ligugé : une carrière au hameau de Moulins (entre Saint-Benoît et Smarves) présente sur toute son étendue une vaste zone brouillée et diaclasée où les sables glauconieux du Cénomanien sont descendus au milieu du Bajocien.

A l'Est de Poitiers, les sédiments du Cénomanien ne sont plus identifiables, mais à partir de l'ancienne couverture de sables glauconieux les eaux siliceuses de décomposition de la glauconie ont provoqué divers accidents siliceux *per descensum* dans le substratum, avec silicification du calcaire oolithique du Callovien à Lavoux [1].

Dans un travail récent A. Cholley [2] citant le phénomène de quartzification actuel observé par M. Muller-Feuga dans les grès nubiens du Soudan, écrit à propos de la silification dans le Bassin parisien que « les calcaires jurassiques ou crétacés eux-mêmes ont subi en surface et le long des diaclases des phénomènes de durcissement et même de cristallisation mais ils n'ont pas été étudiés ».

Les exemples que je donne pour les environs de Poitiers sont donc instructifs et il convient de faire observer que le climat au Cénomanien était beaucoup plus chaud et que les réactions chimiques des phénomènes d'érosion étaient accélérées.

La galerie horizontale dans le jurassique, remplie de sédiments du Cénomanien montre un mécanisme de durcissement. La calcite a été déplacée; provenant de la zone décalcifiée, au toit de la galerie, la calcite a recristallisé en larges grains disposés en jeu de patience provoquant le durcissement du sol de la galerie. En même temps, il se produit dans la roche massive et lourde des concentrations ovoïdes de calcédonite à l'échelle microscopique, le callovien ainsi modifié prend une cassure conchoïdale. L'âge de la modification est post cénomanien.

Il y a deux bandes parallèles qui témoignent de l'ancienne extension du Cénomanien, en avant des affleurements continus du bassin parisien : 1° la bande des buttes témoins très nombreuses, Villiers, Cissé, bois de Furigny, Petit-Yverzay, Mavault, fermes de Jarnet, château de Limeuil, Jaunay-Clan, château de Baslon à Étables, Charrajou, etc. [3]; 2° la bande des infiltrations du Crétacé dans le karst jurassique, la Jarrie-Le-Pouzioux, Carrière de Moulins au Sud de Saint-Benoît et région de Lavoux.

Conclusions. — On peut tirer de tout cela diverses conclusions :

1° L'extension de la mer du Cénomanien dans le détroit poitevin a dépassé de beaucoup vers le Sud la limite d'érosion de la cuesta de Mirebeau, Vendeuvre, Beaumont.

2° Il faut souligner la précocité des phénomènes de dissolution du calcaire jurassique : il existait un karst jurassique important antérieurement, au Cénomanien.

3° Le Poitou ayant subi une vaste décharge des sables, graviers, galets, argiles du Sidérolithique descendus du plateau central, le karst jurassique doit être, entre la vallée du Clain et le Limousin, enseveli sous un revêtement de 20 à 30 m de Sidérolithique (Région de Lhommaizé).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) E. Cariou et G. Mathieu, *Norois*, n° 24, 1959, p. 406-408.

(2) A. Cholley, *Bull. Ass. Géographes français*, nos 288-289, 1960, p. 21.

(3) G. Mathieu, *Travaux de l'Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique de Poitiers*, 1, 1957, p. 3.

GÉOLOGIE. — *Quelques données nouvelles sur le paléozoïque de l'Atlas de Demnate* (*Maroc*). Note (*) de MM. **Henri Lardeux** et **Paul Lévèque**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude récente du Paléozoïque de l'Atlas de Demnate a permis de mettre en évidence une discordance cartographique des séries qui surmontent le Gothlandien. De ces séries, l'âge viséen est confirmé par un polypier. De plus, à la limite Gothlandien-Viséen, s'insèrent des calcaires à encrines que des Tentaculites et des Conodontes permettent de dater du Dévonien inférieur et moyen (Emsien à Givétien).

La tache paléozoïque située au Sud et au Sud-Est de Demnate, dans le Haut-Atlas central, et en particulier, dans les Ait Tamellil et les Ait Mdioual, était, jusqu'à ces derniers temps, considérée comme constituée par du Gothlandien et du Viséen au Nord de la Tessaout, et par du Gothlandien et de l'Ordovicien au Sud de cette rivière (E. Roch) [1].

Au cours d'une mission de l'un de nous (P. L.) dans cette région, en 1959, quelques faits nouveaux sont apparus, à la suite de recherches sur les limites possibles entre le Gothlandien et le Viséen.

Tout d'abord, la découverte de nouveaux gisements de Graptolites a permis de préciser la disposition du Gothlandien et, notamment, de mettre en évidence une discordance cartographique assez nette puisque, au Sud de la Tessaout les schistes à Graptolites du Llandovery sont recouverts par des grès, des argilites à nodules phosphatés et des calcaires cristallins, quartzeux à encrines, alors qu'au Nord de la tache viséenne et, notamment, à l'Est du Tizi n'Outfi, c'est le Tarannon fossilifère qui est recouvert par des schistes, des psammites et des grès, comprenant également des lentilles de calcaires à encrines analogues à ceux du Sud de la Tessaout.

L'âge viséen de la série surmontant le Gothlandien, indiqué par M. E. Roch (1939, p. 132) d'après un exemplaire de *Spirifer*, des rachis de *Sphenophyllum* et des tiges d'*Asterocalamites*, a été confirmé par la découverte d'un exemplaire de *Paleosmilia* cf. *nodosa* Kabakovitch (détermination Semenov) dans le ciment calcaréo-quartzeux d'une lentille de conglomérats à Izrane (Ait Tamellil).

Mais, au cours de recherches sur la limite Gothlandien-Viséen, des faits nouveaux sont apparus à la suite de l'examen des calcaires à encrines. L'étude de la microfaune et, notamment des Foraminifères, a donné des résultats qui feront l'objet d'une autre publication et qui indiquent, sans grande précision d'ailleurs, un âge au moins carbonifère inférieur. Les associations présentent, en effet, des analogies avec celles du Viséen typique du versant Sud atlasique, daté par la macrofaune.

Mais entre les débris de Crinoïdes, de Bryozoaires, de tests de Brachiopodes et d'anneaux de Trilobites, sont apparues des formes de Tentaculites dont certaines, étudiées en laboratoire (H. L.), se sont révélées

avoir des affinités très étroites avec des Tentaculites découverts dans l'Anti-Atlas (Maïder) par H. Hollard, dans un niveau dévonien inférieur-emsien, bien daté par les Trilobites. Tant dans l'Anti-Atlas que dans le Haut-Atlas de Demnate, les formes étudiées n'ont pas encore été dénommées. Les caractéristiques des échantillons de Demnate sont bien établies et les espèces se rapportent à deux genres : *Novakia* et *Styliolina*. L'espèce *Novakia* sp. 1, recueillie dans les calcaires à Encrines d'Amalrout, est identique à celle du Maider. L'espèce *Novakia* sp. 2 présente des affinités avec la précédente, ainsi qu'avec certaines figures de « *Tentaculites* » *gracilistriatus* Hall (2) (Dévonien moyen) et avec « *Tentaculites* » *acuarius* Richter figuré par Novak (3) dans des calcaires du Branik (Bohême), datés du Dévonien inférieur. Ces Tentaculites permettaient donc de présumer un âge dénovien inférieur pour les calcaires à Encrines, avec toutefois, une faible possibilité d'âge dévonien moyen.

Cette présomption a reçu une confirmation avec l'étude des Conodontes, effectuée à l'Institut Français du Pétrole par M. Lys et Mlle Mauvier. Quatre espèces de Conodontes apparaissent en de nombreux exemplaires et, notamment, *Polygnatus linguiformis* Hinde, qui précise l'âge de la série, puisque son extension verticale va de l'Emsien au Givétien.

La répartition du Dévonien le long des bordures Nord et Sud des séries du flysch viséen est, pour l'instant, limitée aux calcaires à encrines, car nous n'avons, en dehors de ces formations, aucun argument paléontologique pour déterminer ses prolongements verticaux éventuels.

Il semble que ces calcaires dévoniens soient à rattacher aux séries décrites par M. E. Roch dans les Iguernane, sur le versant sud de l'Atlas.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) E. Roch, *Notes et Mém. Serv. Mines et Géol. Maroc*, no 51, 1939.

(2) J. Hall, *Natural history of New-York*, *Paleontology*, vol. 5, part 2, 1879.

(3) O. Novak, *Beitr. Paleontol. Oesterreich. Ungarn*, 2, 1882, p. 47-68, *pl.* XII-XIII.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Détermination des profils de densité électronique dans l'ionosphère (Cas où l'on tient compte du champ magnétique terrestre).* Note (*) de MM. **Karl Rawer** et **Charley Taïeb**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient $h'_s(f)$ un profil virtuel quand on ne tient pas compte du champ magnétique terrestre et $h'_a(f)$ quand on en tient compte. Soient μ'_a et μ'_s les indices de réfraction de groupe avec et sans champ magnétique. En utilisant les notations de notre Note antérieure [1] nous pouvons écrire

$$h'_s(f) = \int_0^{z_r} \mu'_s(z, f)\, dz + h_0 \quad \text{et} \quad h'_a(f) = \int_0^{z_r} \mu'_a(z, f)\, dz + h_0,$$

$$\mu'_s(z, f) = \frac{1}{\sqrt{1 - X}}, \quad \text{avec} \quad X = \frac{f_0^2}{f^2}.$$

On peut remplacer la variable z sous le signe somme par X en utilisant le profil réel donné par

$$z = z_0\left[1 - \sqrt{1 - \frac{f_0^2}{f_c^2}}\right] + h_0,$$

ce qui donne

$$h'_s(f) = z_0 \frac{f^2}{2f_c^2} \int_0^1 \frac{dX}{\sqrt{(1 - X)\left(1 - X\frac{f^2}{f_c^2}\right)}} + h_0.$$

Dans le changement de variable, X = 1 correspond à la hauteur de réflexion z_r puisque $f_0(z_r) = f$.

On a aussi

$$h'_a(f) = z_0 \frac{f^2}{2f_c^2} \int_0^1 \frac{\mu'_a\, dX}{\sqrt{(1 - X)\frac{f^2}{f_c^2}}} + h_0.$$

Nous pouvons exprimer la correction de champ magnétique en écrivant

$$h'_a(f) - h'_s(f) = z_0 \frac{f^2}{2f_c^2} \int_0^1 \left[\frac{\mu'_a}{\sqrt{1 - X\frac{f^2}{f_c^2}}} - \frac{1}{\sqrt{(1 - X)\left(1 - X\frac{f^2}{f_c^2}\right)}}\right] dX.$$

Si l'on pose $f/f_c = a$ et si l'on fait le changement de variable $X = \sin^2 \varphi$, on a

$$h'_a - h'_s = z_0 a^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi}{\sqrt{1 - a^2 \sin^2\varphi}} (\mu'_a \cos\varphi - 1)\, d\varphi.$$

Posons

$$\Delta = a^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin\varphi}{\sqrt{1 - a^2 \sin^2\varphi}} (\mu'_a \cos\varphi - 1)\, d\varphi,$$

où $\mu'_a \cos\varphi$ est donné par des tables [2]. Δ est fonction de f et f_c.

Donc, en tenant compte du champ magnétique, le profil virtuel s'écrit

$$(1)\qquad h'_n(f) = \frac{z_0}{2}\frac{f}{f_c}\,\mathrm{Log}\left(\frac{f_c+f}{f_c-f}\right) + z_0\,\Delta(f_c, f) + h_0.$$

On écrit comme dans notre Note antérieure ([1]) que le profil virtuel et la courbe de transmission sont tangentes et qu'elles ont un point commun. On obtient les deux expressions analogues à (9) et (10) de ([1])

$$(2)\qquad \frac{(M-u)\left[b_2 u^3 - h_0(M-u)\,u^2 - b_1 M^2(M-u)\right]}{b_2 M u^3 + 2b_1 M^2(M-u)^2} = \frac{\mathrm{Log}\left(\dfrac{1+u}{1-u}\right) + \dfrac{2}{u}\Delta(u, f_c)}{\mathrm{Log}\left(\dfrac{1+u}{1-u}\right) + \dfrac{2u}{1-u^2} + \dfrac{2\,\partial\Delta(u, f_c)}{\partial u}},$$

$$(3)\qquad z_0 = \frac{4b_1\dfrac{M^2}{u^3} + 2b_2\dfrac{M}{(M-u)^2}}{\mathrm{Log}\left(\dfrac{1+u}{1-u}\right) + \dfrac{2u}{1-u^2} + \dfrac{2\,\partial\Delta(u, f_c)}{\partial u}},$$

On voit que le premier membre de (2) n'est autre que K (u) dont le réseau de courbes aura déjà été tracé ([1]).

Le deuxième membre de (2) qu'on désignera par $L_1(u)$ sera un réseau de courbes pour différentes valeurs de f_c. Il faut aussi construire un réseau de courbes $z_0(u)$ pour les deux paramètres M et f_c d'après (3).

Le même procédé, décrit dans notre Note antérieure ([1]), est appliqué à la solution de notre problème.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 576.

([2]) W. Becker, *Archiv. Elektr. Ubertr.*, 11, 1957, p. 166-172.

GRAVIMÉTRIE. — *Anomalies de la pesanteur et profil de la calotte glaciaire antarctique en Terre Adélie.* Note (*) de M. **Gaston Rouillon**, présentée par M. André Danjon.

Les valeurs de la pesanteur sur la calotte glaciaire antarctique ont été déterminées en 128 stations sur un parcours sensiblement méridien de 520 km au Sud de la base française Dumont d'Urville en Terre Adélie. Le calcul des anomalies de Bouguer, permis par 28 sondages séismiques, révèle un certain déficit de masse pour cette région, et fournit un profil détaillé de la calotte glaciaire que confirment les anomalies à l'air libre. Ce profil fait apparaître l'influence exercée sur l'écoulement de la glace par les accidents du socle sous-jacent.

Au cours de la troisième expédition antarctique française de l'Année Géophysique Internationale, nous avons effectué sur la calotte glaciaire continentale depuis la côte de Terre Adélie une série de mesures gravimétriques sur un trajet de 520 km passant par la station Charcot d'orientation générale sensiblement Nord-Sud, entre les longitudes 139° et 140° E, entre les latitudes 66°41′ et 71°08′ S.

Entre le 7 novembre 1958 et le 22 janvier 1959, 128 stations ont été occupées, soit une en moyenne tous les 4 km, aux balises glaciologiques implantées pour la plupart par les expéditions précédentes et numérotées de 1 à 61, ainsi qu'en certains points intermédiaires dénommés A, *bis* ou *ter*, et choisis d'après la configuration du terrain. Le retour s'est effectué par le même itinéraire que l'aller avec 70 fermetures.

Ces mesures ont été faites avec un gravimètre Worden n° 332 non thermostaté, modèle géodésique, mais en utilisant exclusivement le petit cadran. L'appareil était transporté à l'extérieur d'un véhicule chenillé pour échapper aux fortes variations de la température intérieure.

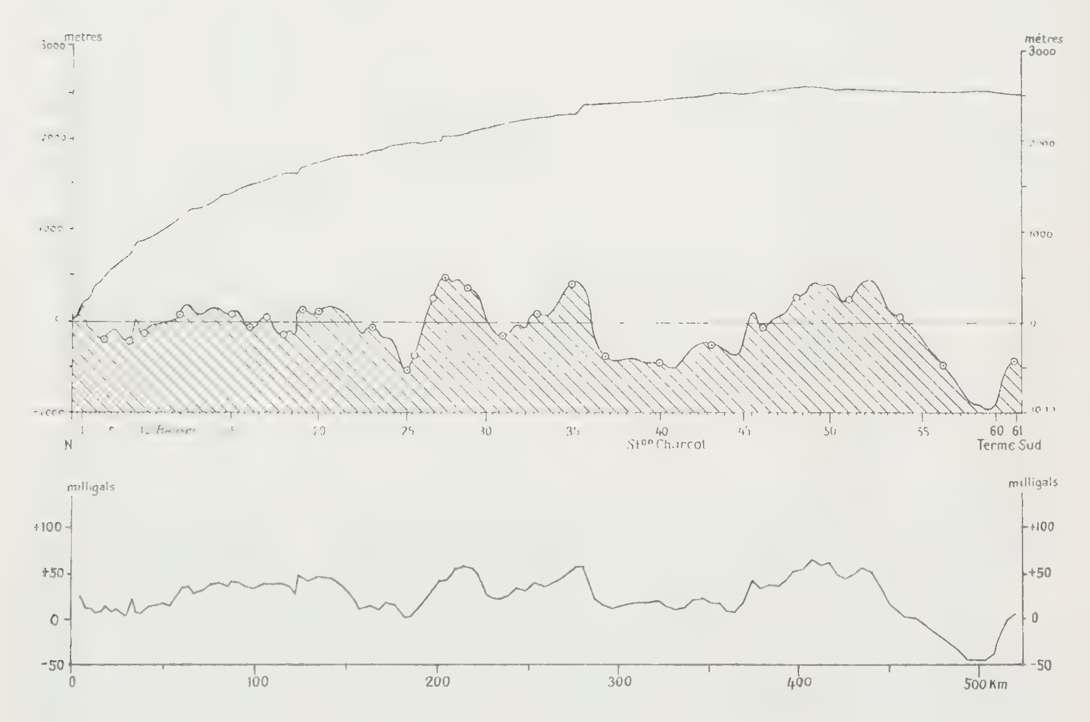
Les lectures ont été corrigées de l'effet luni-solaire entre la côte et la station Charcot (69°22′,5 S-139°01′ E), mais non corrigées au-delà de ce point en raison de la faible amplitude des variations de cette influence et de la courte durée de chaque liaison (quelques heures). Les valeurs de *g* ont été déterminées de proche en proche, depuis la station fondamentale de Terre Adélie (982 401,5 mgal) sur le pilier des mesures magnétiques absolues de la base Dumont d'Urville [1]. Les lectures effectuées aux arrêts ont permis de déterminer la dérive pendant ces périodes.

Entre la côte et la station Charcot, les mesures aller et retour ont subi une correction de dérive par interpolation des dérives aux arrêts. Pour une durée totale des liaisons aller et retour de 231 h 45 m, le total des fermetures segment par segment est de 5,6 mgal. L'examen des fermetures de chaque segment, très régulières sur tout le parcours, permet d'affirmer que la valeur de *g* à la station Charcot (981 850,6 mgal) est connue à mieux que 1 mgal près.

Au Sud de Charcot, il n'a pas été fait de correction de dérive. Pour une durée totale des liaisons de 98 h 15 m, le total des fermetures s'élève à 5,7 mgal, ce qui correspond à une dérive moyenne de + 0,0584 mgal/h. La comparaison des fermetures, également très régulières quoique plus importantes sur ce parcours, permet de considérer que la valeur de g à Terme Sud (981 903,3 mgal) est connue avec une précision de 1 mgal.

Le coefficient d'étalonnage utilisé a été obtenu de la même manière que pour les mesures dans l'archipel de Pointe Géologie ([1]).

Des déterminations astronomiques ont été faites pour cinq stations (B 10, 26, 40, 57, 61). Les autres positions ont été obtenues par inter-



polation en fonction des distances indiquées par les compteurs kilométriques des véhicules. Les altitudes adoptées résultent de plusieurs nivellements barométriques basés sur l'altitude de la station Charcot ([2]) : 2 403 ± 10 m.

Des sondages séismiques ont été exécutés par M. B. Imbert au cours de l'expédition précédente (octobre 1957-janvier 1958) en 27 de ces stations assez régulièrement réparties ([3]). D'autre part, une expédition glaciologique américaine comprenant un participant français, M. C. Lorius, a effectué un sondage en décembre 1959 au point B 61 ou Terme Sud (71°07',8 S-139°12' E). Ces 28 sondages fournissent l'épaisseur de la calotte glaciaire et le niveau du socle en chaque point.

Pour chacun d'eux, il a donc été possible de calculer l'anomalie de Bouguer, en effectuant la réduction au niveau 0, en éliminant ensuite l'influence de la couche de glace de densité 0,92, puis l'influence du socle

de densité choisie 2,72 [4] par une correction négative ou positive selon que celui-ci est situé au-dessus ou au-dessous du niveau 0.

Ces anomalies se raccordent parfaitement avec les valeurs trouvées dans l'archipel de Pointe Géologie [1] : à B 3 à 10 km de la côte + 3,9 mgal. Elles augmentent négativement vers l'intérieur, atteignant — 71 mgal près de B 28, — 94 mgal à B 54, — 64 mgal à Terme Sud. Leur moyenne s'établit à — 45 mgal.

Ces anomalies ont été interpolées pour chaque station gravimétrique. En les éliminant, il a été possible de calculer pour chacun de ces points le niveau du socle et l'épaisseur de glace par la méthode de J. Martin [5], en adoptant successivement comme point de référence la première station séismique de chaque segment compris entre deux sondages. La figure ci-jointe montre dans sa partie supérieure le profil de la calotte glaciaire obtenu par cette méthode. Les 28 stations séismiques sont représentées par un point cerclé sur le socle.

L'anomalie à l'air libre a été calculée pour chaque station gravimétrique. Ces anomalies varient entre + 59 mgal à B 49 et — 48 mgal à B 58 *bis*, leur moyenne étant de + 21 mgal environ. Elles ont été reportées à la précision du milligal sur un graphique tracé au-dessous du profil. Une grande analogie apparaît entre ce tracé et le profil du socle. Elle peut s'expliquer par le fait que, à la distance correspondant à l'épaisseur de glace, les variations de la pesanteur en surface résultent beaucoup plus des accidents du socle que des influences internes de l'écorce terrestre.

Un tracé du profil à grande échelle fait apparaître l'influence exercée sur l'écoulement de la calotte glaciaire par les accidents du socle.

Le point le plus élevé de la surface formant dôme (B 49) correspond au dernier sommet d'un important massif sous-jacent. D'autre part, alors qu'entre ce point et la station B 10 située près de la bordure la pente moyenne de la surface est de 4,55 °/₀₀, les ressauts prononcés du socle se traduisent en surface par un accroissement brusque de la pente sur une courte distance, et parfois par des fissures du névé :

Entre	B 12	et B 12 A,	pente de	20 °/₀₀	environ;
»	B 18 *ter*	et B 19,	»	34 °/₀₀	»
»	B 27 *bis*	et B 27 *ter*,	»	29 °/₀₀	»
»	B 35 *bis*	et B 35 *ter*,	»	20 °/₀₀	»
»	B 45	et B 45 *bis*,	»	15 °/₀₀	»

(*) Séance du 18 juillet 1960.

[1] G. Rouillon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 570.

[2] *La Météorologie*, janvier, mars 1960. p, 185 et 193.

[3] B. Imbert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 576.

[4] P. Stahl, *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, Ex. Pol. Fr., Paris, 1958, p. 259.

[5] J. Martin, *Campagne préparatoire au Groenland* 1948, Rapp. prélimin. des Ex. Pol. Fr., n° 5, Paris, 1949-1954, p. 34.

PÉTROGRAPHIE. — *Développement diagénétique des chlorites de la minette lorraine.* Note (*) de M. **Louis Bubenicek**, transmise par M. Marcel Roubault.

La constance de la structure en stratification entrecroisée ainsi que l'observation de passages latéraux intervenant dans la même unité stratigraphique entre les minerais bruns (limonitiques) et les minerais verts (chloriteux) conduisent à admettre un développement diagénétique des chlorites.

L'examen des types pétrographiques que présentent les horizons minéralisés ou « couches » de la formation ferrifère aalénienne de Lorraine, montre qu'à côté des minerais bruns ou rouges, il existe des minerais de coloration verte. Très fréquemment, on observe des passages latéraux entre ces deux types de minerais à l'intérieur d'une même couche stratigraphiquement repérée. Bien que dans l'ensemble chaque formation ferrifère présente une teinte dominante, le repérage classique des « couches » par leur couleur n'a aucune valeur stratigraphique.

L'étude des minerais bruns ou rouges (oxydés) [1] a permis d'esquisser leur genèse. On peut la diviser en deux phases essentielles :

1° Sédimentation détritique des oolithes et des autres éléments clastiques en stratification entrecroisée;

2° Concrétionnement diagénétique du carbonate de calcium [2].

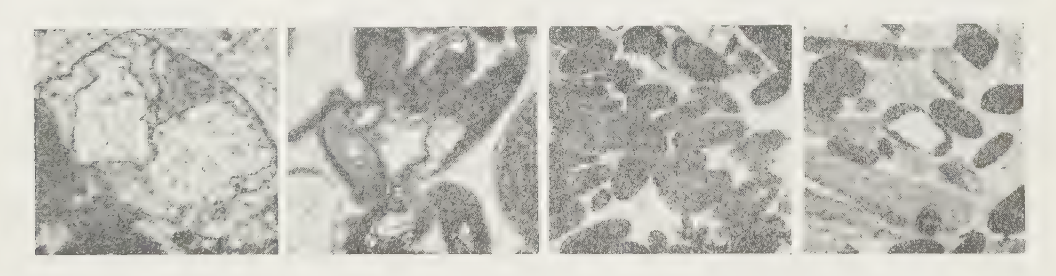


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Évolution diagénétique du minerai brun en minerai vert (*voir* texte).
L. N. : × 50, × 50, × 75, × 100, respectivement.

La permanence des structures et des textures des éléments détritiques dans les minerais verts (chloriteux) et dans les minerais bruns, conduit à leur assigner un même mode de sédimentation.

L'existence de passages latéraux graduels et diffus à l'intérieur d'une même strate confirme cette manière de voir et permet d'observer la nature et la variation de la composition minéralogique. Ces passages latéraux peuvent être très brusques et de l'ordre d'une dizaine de mètres (concession de Tressange, couche grise, quartier Nord-Est); ils peuvent être aussi très étendus : plus d'une centaine de mètres (concession de Joudreville, couche grise, galerie de Bouligny).

Brusques ou étendus, ils sont toujours graduels et apparemment indépendants des structures syngénétiques : ainsi à Tressange, le passage latéral très rapide traverse indifféremment les paquets de laminae entrecroisés.

Dans le détail, l'évolution du minerai brun au minerai vert présente les étapes suivantes :

a. Le minerai brun : les oolithes limonitiques associées aux autres éléments détritiques (quartz et débris de coquilles) sont cimentées soit par de la limonite fine résiduelle, soit par de la calcite de recristallisation dans les concrétions (*fig.* 1). [2]

b. Le minerai gris vert : les mêmes éléments détritiques sont cimentés de manière pelliculaire par des chlorites (*fig.* 2). Celles-ci forment un film à organisation radiaire par rapport au centre du grain détritique, et plus particulièrement des oolithes.

Ce type de ciment ménage des pores emplis de calcite en texture mosaïque. Dans ce type de minerai, on observe souvent de belles figures de corrosion des grains détritiques quartzeux ou calcaires par la sidérose. Signalée pour la première fois par Cayeux [3], l'association quartz-sidérose ne laisse que peu de doute quant au sens de la transformation : la figure 4 montre des contours arrondis semblables à ceux des quartz détritiques de la minette (cliché M. Deudon), tandis que les deux plages quartzeuses de l'association ont une même orientation (extinction commune).

c. Le minerai vert : les oolithes présentent cette fois tous les intermédiaires entre l'oolithe limonitique dont certaines enveloppes sont chloriteuses, et l'oolithe complètement chloriteuse. Ces oolithes chloriteuses sont très généralement déformées, aplaties (*fig.* 3). La cimentation est poro-pelliculaire : le film de chlorite claire à structure radiaire, enveloppe toujours les oolithes quel que soit leur état de transformation et ménage des pores emplis de carbonate : calcite ou plus généralement sidérose.

Remarque. — Le développement de la sidérose débute dès le stade du minerai gris vert; dans le minerai vert les oolithes mixtes ou entièrement chloriteuses sont parfois partiellement pseudomorphosées en sidérose.

Ces faits montrent, entre autres phénomènes, une évolution parallèle de la nature minéralogique des oolithes et de leur ciment.

En tout état de cause, la chloritisation affecte les minerais oxydés, bruns ou rouges, en modifiant les caractères syngénétiques, voire diagénétiques précoces de ces minerais : ainsi les concrétions calcaires résistent bien à la chloritisation; elles sont néanmoins presque totalement transformées dans les minerais verts.

Du point de vue chimique, cette transformation laisse invariants les éléments majeurs du minerai : fer total, alumine, silice. Elle correspond à un départ de chaux, et à un apport de magnésie. Enfin et surtout elle souligne l'apparition d'une réduction. Le dépouillement statistique de plusieurs centaines d'analyses chimiques en cours de réalisation, montre

déjà (1) une corrélation positive très nette entre la teneur en fer ferreux et en magnésie. Dès maintenant, il est possible d'attirer l'attention sur ce comportement géochimique particulier du magnésium qui se fixe en partie dans les silicates authigènes (diagénétiques).

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) L. Bubenicek, *Comptes rendus*, 249, 195p. 9, 1371.

(2) L. Bubenicek, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 153.

(3) L. Cayeux, *Les minerais de fer oolithiques de France, minerais de fer secondaires*, II, 1922, Imprimerie Nationale, Paris.

BOTANIQUE. — *Une* Ulva *nouvelle*, Ulva elegans : *description et observations biologiques*. Note de Mme **Paulette Gayral**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Description d'une *Ulva* nouvelle qui produit des spores et des gamètes. Les gamètes peuvent se développer parthénogénétiquement. Des fécondations ont été observées avec des zoïdes biflagellés d'*Ulva fasciata*. Des figures de fécondation ont été observées une fois à partir de zoïdes issus d'un seul thalle.

Notre élève G. Harmelin, au cours de plongées dans l'oued Bou Regreg à Rabat, à quelques centaines de mètres en amont de l'embouchure, a pu ramener au laboratoire, à diverses époques de l'année, de très beaux échantillons d'une *Ulva* que nous rapportons à une nouvelle espèce *Ulva elegans*. Les thalles se développent sur des chaînes qui relient une bouée au fond du lit de l'oued et se trouvent toujours à quelque profondeur, 1 m environ.

Description. — Les thalles, minces, de consistance molle, doux au toucher, de teinte vert vif, ont en moyenne 30-40 cm de longueur, mais les plus beaux échantillons récoltés atteignent 80 cm et 1 m. Leur aspect fascié nous a fait penser, lors des premières récoltes, qu'il s'agissait d'une forme d'*Ulva fasciata*, espèce qui existe, bien caractérisée, à Rabat sur un promontoire rocheux situé juste à l'extrémité de la rive gauche de l'oued. En fait, une étude plus attentive, tant de la morphologie que de la structure cytologique et de la reproduction, nous a permis de reconnaître que cette algue est différente d'*Ulva fasciata* et s'en distingue aisément. En effet, à la partie fixatrice étroite fait suite rapidement une partie élargie qui se lobe pour constituer des rubans irréguliers plus ou moins longs et plus ou moins larges selon la taille de l'échantillon. Dans les thalles moyens ces rubans peuvent avoir 3-5 cm de largeur; ils se lobent à leur tour et émettent très irrégulièrement des diverticules plus ou moins développés de telle manière que les bords des rubans sont sinueux, avec de larges indentations; leur largeur varie avec le niveau considéré, toutefois en règle générale, ils s'amincissent dans les parties distales, mais le plus souvent présentent un apex arrondi. Ces caractères différencient bien cette algue d'*Ulva fasciata* qui est plus épaisse, plus rigide, et dont les lanières plus étroites à bords sensiblement parallèles sont atténuées aux extrémités qui se terminent en apex généralement assez aigus. En outre, la partie basale d'*Ulva fasciata* est toujours épaisse, souvent frisée et coriace, caractère qu'on ne trouve pas dans *Ulva elegans*.

Examinées à plat, les cellules polygonales arrondies atteignent 20-25 μ dans leur plus grande dimension et 12-15 μ dans la plus petite. Elles ont un plaste en forme de coupe largement ouverte sur lequel se trouvent un nombre élevé de pyrénoïdes : fréquemment 2 ou 3, plus rarement 4 et

même 5. En coupe transversale, l'épaisseur du thalle varie de 70 à 80 μ et les cellules se présentent avec une forme quadratique ou un peu plus haute que large; elles ont de 25 à 30 μ de hauteur. Par ces caractères microscopiques cette algue s'éloigne d'*Ulva fasciata*, car ses cellules sont nettement plus grandes; l'épaisseur du thalle est moindre, et l'aspect en coupe transversale est assez notablement différent; en effet, *Ulva fasciata* présente des cellules plus hautes que larges (2-3 fois) dont les cadres membranaires sont nettement visibles avec une réfringence accusée qu'on ne remarque pas dans cette espèce.

Reproduction. — Cette algue produit des zoospores et des gamètes. Les zoospores sont grosses; elles ont 12-14 μ de longueur et 5-6 μ de largeur. Elles présentent 4 flagelles apicaux qui ont à peu près la longueur de la cellule, un stigma bien visible. Elles ont un phototactisme plutôt négatif, mais celui-ci est assez difficile à déterminer en raison d'une faible mobilité qui les fait se fixer presque immédiatement lors de l'émission.

D'autres thalles ont donné des gamètes biflagellés à phototactisme positif, plus petits que les spores mais de dimensions très variables; en effet, dans la production d'un même pied, nous avons observé des zoïdes dont la longueur variait entre 7 et 14 μ et la largeur entre 3 et 5 μ. Ils présentent tous un stigma latéral bien visible.

A partir de zoospores que nous avons recueillies et mises en culture, nous avons pu suivre le développement; après fixation et augmentation de volume, la zoospore émet un rhizoïde. Une première division transversale détermine la formation d'une cellule rhizoïdale et d'une cellule apicale; par des cloisonnements transversaux, cette dernière se transforme en un axe monosiphoné, puis en un tube par formation de cloisons longitudinales dans les cellules. Les cellules basales du tube émettent alors des rhizoïdes secondaires qui constituent une touffe à la base de la plantule. Assez rapidement le tube se transforme en un cylindre plein qui s'aplatit bientôt en lame distromatique. Autrement dit, le développement suit les étapes classiques réalisées chez différentes *Ulva* comme *Ulva lactuca* par exemple.

Les plantes G_1 obtenues par développement de zoospores provenant d'un thalle ont atteint actuellement en culture quelques centimètres et ont produit à leur tour, 3 mois plus tard, des zoïdes à deux flagelles à phototactisme positif, ce qui semble bien indiquer une alternance de générations dans cette espèce. Ces zoïdes recueillis sur lame de verre et placés dans les conditions habituelles de nos cultures ne se sont pas développés; il faut penser qu'ils provenaient alors d'un seul thalle et qu'en absence de fécondation ils n'ont pas pu se développer. Toutefois de nouveaux lots de zoïdes recueillis ultérieurement dans le récipient où est placée la lame portant la génération G_1 ont tantôt donné des thalles G_2, tantôt n'ont rien produit. Il semble alors que les zoïdes biflagellés puissent parfois se développer parthénogénétiquement, ce que confirme l'obtention, à partir de

zoïdes de cette sorte produits par un seul thalle directement récolté dans la nature, d'une génération G_1 que nous avons actuellement en culture.

Faute d'avoir eu dans les récoltes un nombre suffisant de gamétophytes en état d'émission simultanée de leurs zoïdes, nous n'avons pu opérer de croisements, et nous n'avons, par suite, pas observé les fécondations qui doivent normalement se produire chez une espèce où existent sporophytes et gamétophytes.

Toutefois, deux observations méritent d'être mentionnées sans qu'il soit possible, dans le cadre de cet article, de les commenter en détail :

a. Le mélange de zoïdes à deux flagelles d'un thalle d'*Ulva elegans* typique et d'un thalle d'*Ulva fasciata* récolté dans la même station le 7 janvier 1960 a donné lieu à des fécondations anisogames, alors qu'observés isolément, les zoïdes de l'un ou l'autre des thalles ne présentaient aucune fécondation. Dans les couples, il était possible de reconnaître les zoïdes appartenant à chacune des espèces en raison du caractère légèrement plus renflé des gamètes d'*Ulva fasciata*.

On sait que l'interstérilité est un critère absolu pour la séparation de deux espèces, mais nous pensons avec P. Dangeard [1] que la réciproque n'est probablement pas vraie et que des espèces bien caractérisées peuvent donner lieu à hybridation. Cette observation que nous pensons d'autant plus intéressante qu'*Ulva fasciata* est réputée ne jamais donner lieu à fécondations, ne peut donc infirmer la distinction que nous faisons de l'espèce *Ulva elegans*.

b. A partir de zoïdes biflagellés issus d'un seul thalle, nous avons obtenu une seule fois des fécondations dans les conditions suivantes : le thalle isolé dans un récipient rempli d'eau de mer, après quelques heures, a émis un abondant nuage vert qui restait homogène sans manifester aucun phototactisme. Or, des gouttes de cette suspension examinées au microscope ont montré des couples de zoïdes copulant entre eux suivant le mode habituel par rapprochement des régions antérieures disposées latéralement ou dans le prolongement l'une de l'autre.

Nous donnons d'*Ulva elegans* la diagnose suivante :

Thallus, viridi ardenti, dulci tactu, stipite brevi, se dilatans in lamina, divisus irregulariter in lobis, figurat fascias cujus margo habet latas undas cujusque apices rotundi sunt. Cellulis rotundatis, quadratis vel paulum altioribus quam latioribus, chromatophora parietale multos pyrenoides includente.

Thallus adulto 30-40-80 cm *alto. Circiter* 60-80 μ *crasso. Cellulis* (20-25) μ × (12-15) μ. *Zoosporis piriformibus* (12-14) μ × (5-6) μ. *Zoogametis 2-ciliatis* (7-14) μ × (3-5) μ.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

[1] P. DANGEARD, *Le Botaniste*, 42, 1958, p. 5-63.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Rabat.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques substances de croissance (dérivés indoliques) contenues dans le lait de Maïs immature.* Note (*) de M. CLAUDE GRENOT, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude des fractions chromatographiques du lait de Maïs immature a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs substances de croissance actives, autres que l'acide β-indole-acétique.

De nombreux albumens au stade laiteux, sont riches en substances mitogénétiques. Des travaux effectués par Beauchesne [1], sur un extrait laiteux de Maïs immature, ont permis de mettre en évidence trois groupes différents de substances de croissance : l'un d'eux contiendrait des auxines ou des substances auxinomimétiques. Ceci nous a conduit à rechercher par d'autres méthodes d'extraction et de fractionnement chromatographiques la nature de ces composés indoliques et à éprouver leur activité [2]. L'essai biologique utilisé a été le test d'élongation rectiligne des mésocotyles d'Avoine [3], qui s'est révélé plus sensible que celui des coléoptiles d'Avoine.

Les analyses ont porté sur un extrait de grains laiteux de Maïs Wisconsin 240, récolté en 1958 et conservé dans l'éthanol à 50 % et à l'abri de la lumière (j'ai vérifié sur des épis de Maïs ébouillantés frais, que ce mode de conservation n'altérait pas les résultats). Les expériences rapportées ici ont été faites à partir de l'extrait évaporé à sec et repris par le méthanol. Ce mode d'extraction directe s'est révélé plus efficace que celui par l'acétate d'éthyle sur l'extrait aqueux, suivi d'une séparation en fraction neutre et fraction acide par le bicarbonate de sodium [4]. En effet, les essais biologiques effectués sur les fractions acide et neutre obtenues par cette méthode, ont montré que la séparation était imparfaite.

SUBSTANCES ETUDIEES 5γ pour 0,01 ml.de solution		Tryptophane	I.A.A.	I.B.A.	I.A.N.	I.A.E.
REACT. COLOR.	Salkowski (Gordon Weber) avec ordre d'apparition	jaune-crème (5)	rose-vif (1)	crème-clair (2)	bleu-violet (4)	violet-clair (3)
	Ehrlich	violet-rose	mauve	bleu-violet	rose-violet	bleu-gris
Rf. DANS DIVERS SOLVANTS	Hexane-chloroforme-eau	0	0	0	0,37-0,46	0,77-0,86
	Isopropanol-ammoniaque-eau	0,25-0,30	0,35-0,45	0,45-0,52	0,75-0,80	0,80-0,85
	Isobutanol-méthanol-eau	0,11-0,15	0,15-0,18	0,28-0,35	0,80-0,87	0,85-0,92
	Eau distillée	0,50-0,56	0,87-0,93	0,83-0,87	0,33-0,42	0,53-0,61

Tabl. I — Réactions colorées et Rf. dans divers solvants de différents composés indoliques.

Des chromatographies simples de l'extrait méthanolique dans trois solvants organiques différents, nous ont permis d'avoir une idée de l'activité de l'extrait et de repérer la position des diverses substances (*fig.* 1). Pour apporter plus de précision à ces déterminations, nous avons procédé à l'élution des zones actives de chromatogrammes développés dans l'iso-

butanol-méthanol-eau (80 : 5 : 15), puis à la rechromatographie de ces éluats (tableaux I, II, III et *fig.* 1). Il convient ici de noter l'intérêt de la rechromatographie dans l'eau qui nous a donné des résultats utiles, alors que la chromatographie directe dans l'eau n'est pas réalisable.

Les résultats consignés dans les tableaux et figure ci-après conduisent aux conclusions suivantes :

1° L'acide β-indole-acétique signalé correspond à la substance *b*.

2° En outre, on note la présence d'une substance *e* très active, possédant les caractéristiques chromatographiques de l'indole acétate d'éthyle dans

CHROMATOGRAPHIES SIMPLES					
Hexane-chloroforme-eau(75:15:10)	0				0,75-0,95
Isopropanol-ammoniaque-eau(80:10:10)	0,35-0,45	0,60-0,70			0,75-0,85
Isobutanol-méthanol-eau (80:5:15)	0,04-0,10	0,12-0,20	0,23-0,31	0,40-0,55	0,75-0,90
	a +	b	c	d	e
RECHROMATOGRAPHIE DES ZONES ACTIVES	I			II	III
	a +	b		d	e
Isobutanol-méthanol-eau	0,02-0,07	0,08-0,14		0,30-0,40	0,75-0,85
Isopropanol-ammoniaque-eau	0,60-0,67	0,35-0,42		0,30-0,40	0,75-0,85
Eau bidistillée	0,65-0,75	0,55-0,67		0,75-0,90	0,50-0,65

Tabl. II – Rf. dans divers solvants, des substances de croissance contenues dans le lait de maïs immature

Fractions		a +	b	c	d		e	
Lumière de Wood		++	+	· +	+		+	
Réactions colorées	Erhlich	violet-gris	violet		violet-rose			
	Salkowski	violet	violet		rose-pale			
Activité biologique		a c t i f			actif		actif	
Rf.		0		0,20	0,40	0,58	0,72	0,92

Tabl. III – Caractéristiques des diverses fractions obtenues par chromatographie, de l'extrait méthanolique de lait de maïs, dans l'isopropanol-ammoniaque-eau

tous les solvants employés. Cependant nous n'avons obtenu aucune coloration caractéristique vraiment nette des composés indoliques. Il faudrait, ce que nous n'avons encore pu faire, comparer les propriétés de la substance *e* avec d'autres esters purs de l'acide β-indole-acétique, car une partie au moins de la substance *e* pourrait provenir de la recombinaison avec un des alcools d'extraction ou des solvants de chromatographie. Quoi qu'il en soit, cette substance *e* semble être un ester : lors de sa rechromatographie dans l'hexane-chloroforme-eau, à partir d'un chromatogramme développé dans l'isobutanol-méthanol-eau, nous avons noté une forte activité au point de départ de la tache, sur le test « mésocotyle », et une faible activité au niveau de l'ester pur utilisé comme témoin. Le fait que, seules les substances lipophiles se déplacent au cours de la chromatographie dans l'hexane-chloroforme-eau, alors que les substances à caractère acide ne migrent pas, nous fait hésiter entre deux hypothèses :

1. *e* pourrait s'hydrolyser en majeure partie au cours de la rechromatographie dans l'hexane-chloroforme-eau, libérant ainsi un acide.

2. *e* serait un mélange de deux substances, elles migreraient ensemble dans les solvants alcooliques et seraient séparées dans l'hexane-chloroforme-eau, l'une étant beaucoup plus active, à caractère acide, resterait à la tache de départ.

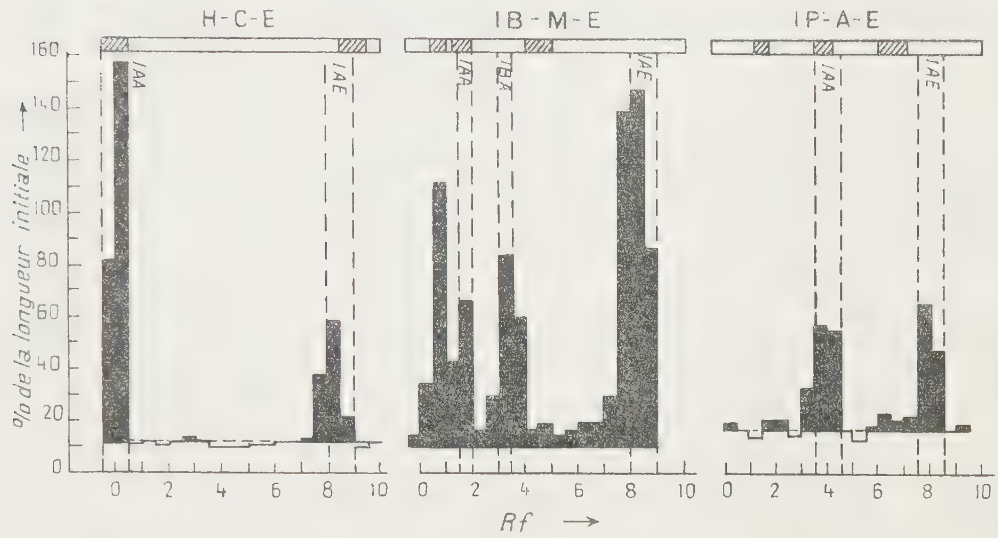


Fig. 1. — Réaction colorée et activité biologique des chromatogrammes de l'extrait méthanolique obtenus dans :

l'hexane-chloroforme-eau	(quantité déposée correspondant à 1/200 épis).
l'isobutanol-méthanol-eau	(» » 1/200 »).
l'isopropanol-ammoniaque-eau	(» » 1/100 »).

3. Nous avons mis en évidence deux autres substances actives appelées *a* et *d*, leur coloration caractéristique permet d'affirmer que ce sont des substances très voisines de l'acide β-indole-acétique, mais non identiques.

Aucune zone inhibitrice d'une valeur significative n'a été remarquée.

Ainsi, l'étude des fractions chromatographiques du lait de Maïs immature a permis de déceler l'existence de plusieurs substances indoliques actives, autres que l'acide β-indole-acétique et qui restent à identifier.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 112.
(2) C. Grenot, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, octobre 1959.
(3) J. P. Nitsch et Mme C. Nitsch, *Plant Physiol.*, 31, 1956, p. 94.
(4) T. A. Bennet-Clark et N. P. Kefford, *Nature*, 171, 1953, p. 645.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides organiques de la Figue (fruit de* Ficus Carica*).* Note (*) de M[lle] **Vinodini Vasudevan** et M. **Yves Coïc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans la Figue, l'acide citrique est l'acide prépondérant. Parmi les variations des acides organiques pendant la maturation, nous soulignons la très forte baisse de la fraction acide quinique + acide shikimique.

Nous avons déterminé les acides organiques de la Figue pelée sur deux échantillons : l'un était composé de figues jugées mûres car elles étaient molles et très sucrées au goût; l'autre était constitué de figues qui tout en étant près de la maturité étaient encore fermes, moins sucrées et donc de goût plus acide.

La peau étant enlevée, la pulpe en morceaux était plongée dans l'alcool bouillant (titre final environ 80°). Les techniques de fixation, d'extraction des acides libres et salifiés, de purification, et d'analyse utilisées étaient celles décrites par L. Roux et M[me] C. Lesaint (1). Elles permettent d'obtenir quantitativement les acides organiques stables, libres ou salifiés. Nous avons utilisé deux techniques de séparation chromatographique, sur gel de silice et sur résine Dowex 1 x 8 qui se complètent bien.

Figues.	Mat. sèche % de mat. fraîche.	Acides totaux en milliéquivalents % de mat. fraîche.	Acides totaux en milliéquivalents % de mat. fraîche.	Acides organiques en milliéquivalents % de mat. sèche.
Pas encore mûres	65	16,3	25,1	13,3
Mûres	66,5	13,8	20,4	10,2

Résultats. — On classe souvent les fruits de diverses espèces suivant l'acide principal qu'ils renferment : fruits à acide malique (pomme), fruits à acide tartrique (raisin), fruits à acide citrique (agrumes). Il est clair que la Figue est un fruit à acide citrique.

Évidemment, l'acide citrique est accompagné d'autres acides et en particulier certains acides du cycle de Krebs : acides malique, fumarique, succinique.

Mais il faut souligner que :

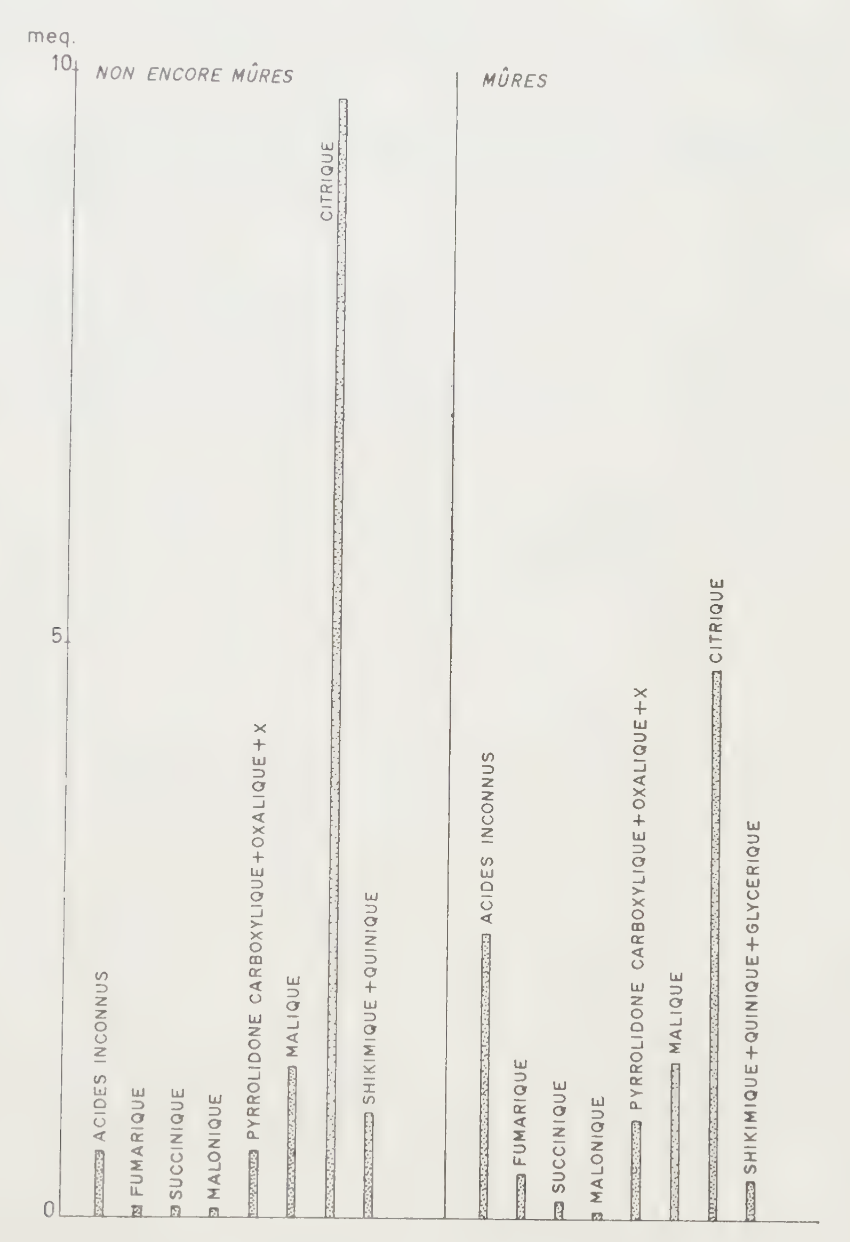
1° l'acide malonique, inhibiteur de la succinodéshydrogénase mais qui est cependant trouvé en quantité relativement grande dans beaucoup d'espèces et peut-être en plus grande quantité dans certains organes (2) est présent dans la Figue;

2° l'acide oxalique est trouvé en quantité assez grande;

3° les acides quinique et shikimique sont en quantité relativement forte.

Si l'on compare les figues mûres à celles non encore mûres, nous

constatons d'abord que la maturation est corrélative d'une baisse des acides organiques (libres et salifiés). Mais cette baisse n'est pas aussi forte qu'on pourrait le supposer d'après la dégustation, l'augmentation des sucres cachant l'acidité dans les figues mûres.



Acides organiques en milliéquivalents dans 100 g de pulpe fraîche.

Toutefois, l'acide citrique a baissé de moitié. La baisse de l'acide quinique + shikimique a été encore relativement plus forte, ce qui nous paraît intéressant en raison du rôle important qu'on attribue à l'acide shikimique et corps voisins dans la formation de composés aromatiques

chez les végétaux supérieurs (3). La baisse des acides quinique + shikimique est encore plus accentuée qu'elle ne paraît sur le graphique puisque, dans les figues mûres, de l'acide glycérique se mêle à ces acides, alors que l'acide glycérique est indécelable dans les figues non encore mûres.

L'acide malonique a un peu baissé. L'acide malique n'a pas varié sensiblement. Par contre tous les autres acides organiques ont une concentration accrue. L'augmentation est particulièrement forte pour les acides inconnus. Il est à souligner que non seulement les acides indéterminés ont augmenté mais surtout que d'autres acides sont apparus pendant la maturation : acides inconnus passant en tête sur colonne de silice; acides inconnus passant juste avant et après l'acide succinique sur cette même colonne. La chromatographie sur papier en double dimension ne nous a pas permis de les identifier. L'augmentation a aussi été nette pour l'acide succinique, fumarique et oxalique. La diminution de l'acide citrique et l'augmentation des acides succinique, fumarique et oxalique nous semblent en corrélation avec un métabolisme respiratoire actif lors de la maturation.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) L. Roux et Mme C. Lesaint, *Ann. Physiol. Vég. I. N. R. A.*, nº 1, 1959, p. 83-91.

(2) Y. Coïc et Mme C. Lesaint, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 914.

(3) S. A. Brown et A. C. Neish, *Nature*, 175, 1955, p. 688.

(*Station Centrale de Physiologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Éricacées. Développement de l'embryon chez le* Ledum palustre *L.* Note de Mme **Marie Veillet-Bartoszewska**, présentée par M. René Souèges.

Comme les autres Éricacées dont l'embryogénie nous est connue, le *Ledum palustre* L. appartient au mégarchétype III de la série A' dans la deuxième période de la classification embryogénique. Cette similitude dans le mode de développement de l'embryon traduit une parenté profonde entre les différentes espèces de cette famille.

Le Lédon se distingue du Rhododendron par sa fleur dialypétale et actinomorphe : aussi classe-t-on ces deux genres dans deux tribus différentes. Cependant, tous les auteurs s'accordent pour les ranger dans la même sous-famille, car ce sont des Éricacées à tige ligneuse, à ovaire supère, à corolle caduque et dont le fruit est une capsule à déhiscence septicide. L'étude comparée du mode de formation de l'embryon chez ces deux plantes doit nous renseigner sur leur parenté profonde : connaissant déjà le type embryonomique du *Rhododendron ferrugineum* L. ([1]), nous avons entrepris l'étude du *Ledum palustre* L. ([2]).

La première division, transversale (*fig.* 1), sépare une cellule apicale, *ca*, d'une cellule basale, *cb*. Cette dernière ne donne naissance qu'à un très petit nombre d'éléments superposés qui forment la partie inférieure d'un long suspenseur filamenteux : le *Ledum* appartient donc à la *deuxième période* de la classification embryogénique. Les figures 2 et 3 montrent la formation d'une tétrade *première* linéaire en C_2 à partir du proembryon bicellulaire. Les deux cellules supérieures, *cc* et *cd*, de cette tétrade prennent, la première une cloison verticale, la deuxième une cloison transversale, pour former une tétrade *seconde* en A_2 (*fig.* 4 et 5).

La cellule inférieure, *ci*, de cette tétrade seconde se divise en deux éléments superposés, *n* et *n'* (*fig.* 6, 7 et 8). L'élément inférieur, *n'*, forme la partie supérieure du suspenseur; l'élément supérieur, *n*, donne naissance au primordium de la coiffe (*fig.* 8 à 24). Nous n'avons jamais rencontré, ici, une nouvelle division transversale de *n*, comme elle s'observe parfois chez le *Rhododendron ferrugineum* L. ([1]), où la moitié inférieure de cet étage peut contribuer à la formation du suspenseur.

La cellule intermédiaire, *m*, de la tétrade seconde donne naissance (*fig.* 8, 9, 11, 12) à deux, puis à quatre cellules circumaxiales (*fig.* 13 et 14). Des cloisons périclines (*fig.* 15 à 17) délimitent ensuite, dans ces éléments, vers l'extérieur, le dermatogène, et, vers l'intérieur, quatre cellules qui vont donner naissance aux initiales de l'écorce et à celles de la stèle de la racine. Ces dernières s'individualisent souvent par une cloison oblique en verre de montre (*fig.* 18, 20 et 22) telle que R. Souèges l'a décrite chez

le *Samolus Valerandi* ([3]). Elles peuvent aussi apparaître à la suite d'une division transversale (*fig.* 20) parfois précédée d'une division longitudinale (*fig.* 19). Ces divers modes de formation des initiales du sommet radiculaire ont pu être observés également ([1]) chez le *Rhododendron ferrugineum* L., le *Gaultheria Shallon* Pursch et l'*Erica Tetralix* L.; par contre,

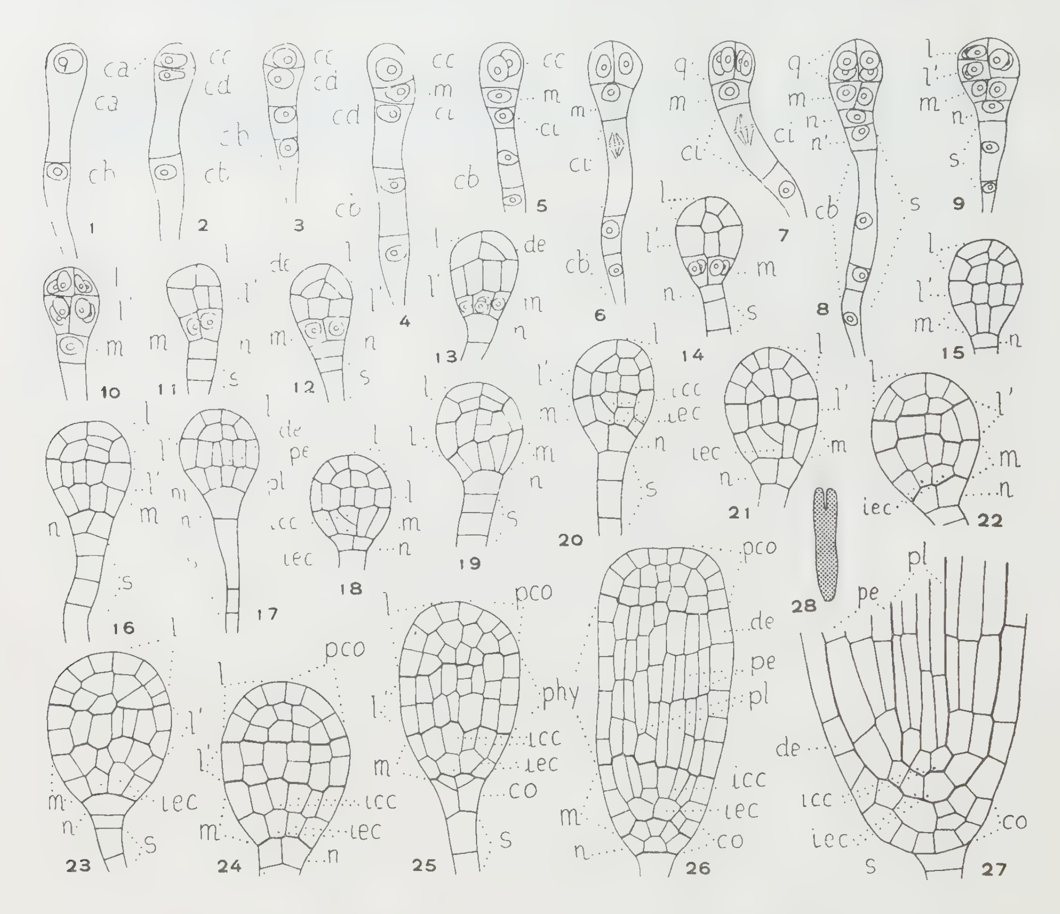


Fig. 1 à 28. — *Ledum palustre* L. Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules-filles de *cd*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *q*, quadrants, issus de *cc*; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs, issus de *q*; *pco*, partie cotylée *sensu lato*, engendrée par *l*; *phy*, partie hypocotylée, engendrée par *l'*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec* et *icc*, initiales de l'écorce et de la stèle au sommet radiculaire *co*, coiffe; *s*, suspenseur. En 28, schéma de l'embryon dessiné en 27 (G × 370; 37 pour la figure 21).

la formation de cloisons obliques n'a pas été mise en évidence chez le *Vaccinium Myrtillus* L.

L'étage supérieur, *cc*, de la tétrade seconde donne naissance aux quadrants, *q* (*fig.* 7 et 8), puis à deux étages d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 9 et 10). Les octants supérieurs, *l*, engendrent la région cotylée *sensu lato*, *pco* (*fig.* 10 à 26). Les octants inférieurs, *l'*, engendrent la partie hypocotylée, *phy*; dans cette région, les trois histogènes sont isolés très tôt, par des cloisons

périclines, alors que l'étage n'a encore, dans le sens horizontal, qu'une seule couche de cellules : c'est parfois le cas chez le *Rhododendron*, mais d'une façon semble-t-il moins générale.

Ce mode de développement est du même type que celui du *Rhododendron ferrugineum* L. : d'après la *disposition* de ses premiers blastomères en tétrade première linéaire, puis en tétrade seconde en A_2, le *Ledum*, comme le *Rhododendron*, vient se placer dans la série A′ de la deuxième période de la classification embryogénique de R. Souèges. L'étude approfondie des *destinées* des trois étages de la tétrade seconde conduit à rattacher cette espèce au mégarchétype III et à la classer dans la famille embryogénique dont le *Samolus Valerandi* L. est le chef de file [3].

Dans cette même case de la classification embryogénique, se groupent toutes les Éricacées dont le type embryonomique a déjà pu être déterminé [4] [1] : le *Pyrola rotundifolia* L., le *Rhododendron ferrugineum* L., le *Vaccinium Myrtillus* L., le *Gaultheria Shallon* Pursh, l'*Erica Tetralix* L. et, maintenant, le *Ledum palustre* L. Bien que ces espèces appartiennent à différentes tribus d'Éricacées, aux caractères distinctifs très nets, elles présentent une parfaite similitude dans le mode de formation de leurs embryons, ce qui indique une réelle parenté. Ainsi, au fur et à mesure de recherches qui demandent à être étendues à un nombre toujours croissant de ses représentants, nous voyons la famille des Éricacées affirmer son homogénéité au point de vue embryogénique.

(1) M. VEILLET-BARTOSZEWSKA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1952; 246, 1958, p. 824; 248, 1959, p. 720; 250, 1960, p. 1711.

(2) M. le Docteur Sten Ahlner et M. le Docteur T. E. Hasselrot, du *Naturhistoriska Riksmuseet* de Stockholm, nous ont procuré en abondance et à tous les stades possibles de leur développement, les échantillons de *Ledum palustre* qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

(3) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 145.

(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 635.

(*Laboratoire de Botanique générale
de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CYTOCHIMIE. — *Séparation par électrophorèse des constituants d'une lignine native de* Populus canescens *Sm.* Note de M. **Jacques Desmet**, présentée par M. René Souèges.

L'électrophorèse sur papier d'une lignine native de *Populus canescens* Sm. permet la séparation de 14 constituants fluorescents. Certains sont naturellement colorés. Le test à la phloroglucine chlorhydrique révèle l'existence d'une substance à réaction positive, incolore, dépourvue de fluorescence. Aucune des fractions précédemment obtenues par précipitation fractionnée (1) n'est un produit pur.

Dans un travail antérieur, nous avons pu démontrer l'hétérogénéité de la lignine native de *Populus canescens* Sm. (1) et comparer les spectres d'absorption dans l'infrarouge des quatre fractions (A, B, C, D) isolées par précipitation fractionnée (2). Ces fractions ne pouvaient être toutefois considérées comme des substances pures et l'obtention de constituants mieux définis semblait réclamer l'utilisation de méthodes nouvelles.

L'hétérogénéité de certaines lignines natives a pu être mise en évidence par W. J. Schubert et F. F. Nord (3) en utilisant l'électrophorèse en frontières. Nous avons préféré faire appel à l'électrophorèse en zones, sur papier, pour essayer de séparer les constituants de la lignine native étudiée. Voici les résultats :

1° La lignine native de *Populus canescens* Sm. se comporte comme une substance hétérogène. 14 constituants ont pu être détectés par l'examen en lumière de Wood. Ces constituants peuvent être repérés par leur position relative et leur fluorescence (observée en milieu alcalin et à l'état sec).

2° Quoique les positions d'équilibre ne soient pas atteintes, la plupart des constituants montrent déjà le caractère négatif de leur charge.

3° Certains de ces constituants possèdent une coloration naturelle (jaune ou brune).

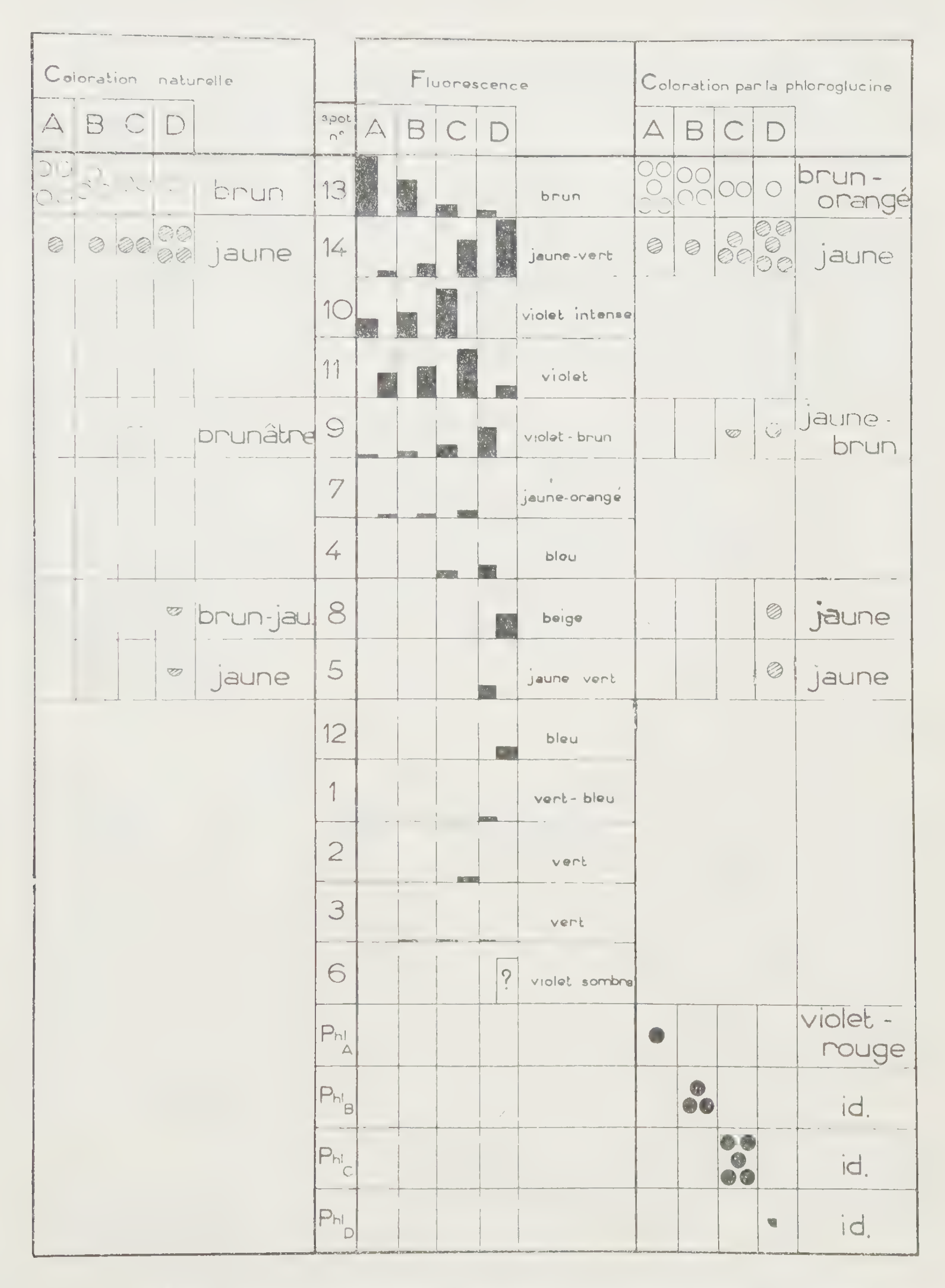
4° La phloroglucine chlorhydrique colore en violet-rouge intense une zone étendue chevauchant plus ou moins des taches fluorescentes sans jamais avoir de limites communes avec celles-ci. Les constituants naturellement colorés ont leur teinte modifiée par le réactif : les jaunes sont rendus plus intenses et les bruns acquièrent une tonalité jaune orangée.

L'électrophorèse a été appliquée dans des mêmes conditions à des quantités identiques de chacune des fractions A, B, C et D, et les teneurs en chaque constituant ont été estimées ; nous avons pu constater les faits suivants :

1° Aucune des quatre fractions n'est homogène ; pour chacune d'elles, le nombre des constituants fluorescents varie entre 6 et 10.

2° Si certains constituants appartiennent en propre à une fraction déterminée (taches nos 1, 5, 8, 12 pour D), les plus importants d'entre eux se retrouvent en proportions variables dans les quatre fractions (cas des constituants : nos 9, 11, 13, 14). En particulier, la teneur de chacune des

fractions en constituant n° 13 (de teinte naturelle brune) décroît régulièrement de A à D. Le phénomène inverse s'observe pour le constituant n° 14



(jaune). Ces faits concordent avec l'aspect coloré de chaque fraction (sèche ou en solution) ([1]). La séparation de chacun des constituants par la méthode de précipitation fractionnée que nous avons utilisée apparaît donc impossible, même si un fractionnement plus poussé était envisagé.

3° La double liaison C=C, que l'étude spectrographique dans l'infrarouge a révélé comme appartenant en propre à la fraction D, peut être un caractère attribuable à l'un des constituants particuliers à cette fraction (spots nos 1, 5, 8 ou 12).

4° L'action de la phloroglucine chlorhydrique se manifeste par l'apparition de la teinte violet-rouge sur les électrophorégrammes de chacune des fractions. Toutefois, la surface de la zone colorée et l'intensité de la coloration varient beaucoup. Par ailleurs, la position de la zone positive au test différant suivant les fractions, nous avons désigné cette zone par un symbole particulier (Phl. A, Phl. B, Phl. C, Phl. D) suivant la fraction envisagée. Ces quatre zones (non fluorescentes), reportées grâce à leurs coordonnées sur l'électrophorégramme de la lignine native totale, se juxtaposent et coïncident pour cette lignine, avec la région continue positive à la phloroglucine.

5° La coloration violet-rouge ainsi obtenue n'est pas permanente. Maximale après 1 mn, l'intensité décroît progressivement tandis que la teinte vire vers des tons lie-de-vin. Ces modifications sont d'autant plus rapidement constatées que la quantité de substance positive au test est faible. Par contre, la modification des teintes des constituants colorés (nos 5, 8, 9, 13, 14) est un phénomène plus durable. Il est donc possible de prévoir l'intensité de la réaction positive et les variations de coloration (en fonction du temps), de A, B, C ou D lorsque ces fractions se trouvent en solution. Ces déductions concordent avec les observations effectuées antérieurement [1].

Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-joint; les variations de la teneur des fractions en chacun des constituants (désignés par un numéro ou un symbole) ont été indiquées après observation des électrophorégrammes en lumière blanche, en lumière de Wood et après action de la phloroglucine. Dans chaque rangée horizontale de cases correspondant à un constituant déterminé, la surface occupée par les cercles ou par le rectangle noir est représentative de la teneur estimée en ce constituant.

La nature chimique exacte de chacun des constituants reste à préciser. Dans ce but et afin de disposer de quantités suffisantes de substance, l'utilisation de l'électrophorèse en continu est envisagée.

(1) J. Desmet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3374.
(2) A. Robert et J. Desmet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 430.
(3) W. J. Schubert et F. F. Nord, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 41, 1955, p. 122-127.

(*Laboratoire de Botanique de l'École française de Papeterie, Grenoble.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence chez les vignes atteintes de dégénérescence infectieuse, d'un virus transmissible mécaniquement aux Chénopodes* (Chenopodium amaranticolor *et* C. quinoa). Note (*) de M. **André Vuittenez** ([1]), présentée par M. Maurice Lemoigne.

La parenté de la dégénérescence infectieuse de la Vigne avec les viroses du type « Ring spot » affectant un grand nombre de plantes herbacées ou d'arbustes et arbres fruitiers, apparaît probable depuis plusieurs années ([2]). La *symptomatologie* déjà l'indique car les premiers symptômes foliaires qui apparaissent chez les plantes venant d'être infectées, sont précisément des décolorations translucides en « taches d'huile », souvent sinueuses (« line pattern ») ou en anneau (« ring spot »).

Le *mode de transmission naturel* rapproche aussi la dégénérescence infectieuse des maladies du type « ring spot » qui ne sont pas transmissibles par insectes piqueurs, mais qui s'étendent en taches dans les plantations par l'intermédiaire du sol contenant des anguillules vectrices du type « dagger nematodes » : ces espèces sont : *Xiphinema index* dans le cas de la dégénérescence infectieuse de la Vigne ([4]), *Xiphinema americanum* pour la mosaïque du « Yellow bud » du Pêcher ([5]), *Xiphinema diversicaudatum* dans le cas d'une maladie du Fraisier produite par le virus de Arabis mosaic ([6]), ([7]).

Pour que l'analogie entre la dégénérescence infectieuse de la Vigne et ces viroses soit complète, il ne restait plus qu'à obtenir sa transmission par voie mécanique à des plantes test herbacées adéquates, mais ces tentatives ne nous avaient donné que des résultats négatifs jusqu'à 1959 ([3]).

Ayant été informé fin 1959 que des résultats positifs venaient d'être obtenus en Grande Bretagne ([8]), ([9]) en inoculant mécaniquement un chénopode à l'aide de vignes provenant de Suisse romande, du Portugal et de Californie, nous avons repris des essais de transmission au printemps 1960 en utilisant comme plantes test *Chenopodium amaranticolor* ([10]), *Chenopodium quinoa* ([10]), *Nicotiana rustica* et *Nicotiana tabacum*.

Les inoculations mécaniques ont été faites par la méthode ordinaire de friction du feuillage des plantes test saupoudrées de carborundum; dans d'autres cas on a ajouté de la célite (Superfloss, John Mannville Ltd) comme abrasif directement dans le jus à inoculer.

Pour éviter la dénaturation du virus sous l'action combinée des tannins et de la forte acidité du suc des tissus de Vigne ([3]), les extraits de feuilles de vigne malade ont été préparés suivant l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

1. *Addition de nicotine*, substance expérimentée déjà par Cornuet, Martin et Limasset lors de travaux sur la mosaïque du Dahlia [11].

La méthode que le Docteur Cadman nous a signalée pour la Vigne [8] a été appliquée exactement de la façon suivante dans nos essais : 1 g de jeunes feuilles de vigne est broyé au mortier après addition de 3 ml d'une solution à 2,5 % de *nicotine base*, on ajoute ensuite 20 ml d'eau distillée; l'extrait ainsi obtenu, dont le pH est compris entre 7 et 8, sert à l'inoculation.

2. *Méthode de Cornuet et Morand* [12]. — Les feuilles infectées sont broyées au sein d'une solution de sulfate d'ammonium portée à un pH alcalin par addition de cyanure de potassium.

Dans une expérience de ce type, 10 g de jeunes feuilles de vigne (Kober 5 BB atteint de panachure) sont broyés dans 300 ml d'une solution de sulfate d'ammonium au 1/5e de saturation, ajustée à pH 7,5 par addition de cyanure. Le surnageant du premier broyage (pH 5,6) est éliminé; le précipité contenant la pulpe est congelé, puis dégelé en le broyant dans une nouvelle quantité de sulfate d'ammonium alcalinisé; après élimination du nouveau surnageant (pH 6) le culot est rincé rapidement avec de l'eau distillée pour enlever le maximum de sulfate d'ammonium, puis il est épuisé en plusieurs fois par une solution tampon phosphate M/20, pH 7. On obtient ainsi une suspension protéique opalescente qui est ajustée à 100 ml. Une partie est mise de côté, une autre subit une nouvelle précipitation au sulfate d'ammonium suivie d'une reprise en suspension du précipité (= extrait relargué).

Les plantes test inoculées avec les divers extraits ont été placées aussitôt dans une pièce de 20 à 22°, sous une lumière artificielle de 4 000 lx pendant 14 h par jour.

Nous avons obtenu les premiers résultats positifs de transmission au début de mai 1960. La plupart des *Chenopodium amaranticolor* inoculés montraient sur les feuilles inoculées des lésions locales très petites (en moyenne 1/3 mm) mais bien délimitées avec un point central foncé entouré d'une bordure jaune. Ces lésions étaient assez nombreuses, spécialement avec la deuxième méthode de préparation de l'inoculum, où un maximum de 66 lésions locales par feuille a été obtenu. L'âge des feuilles affecte grandement le nombre des lésions, les feuilles subterminales étant les plus sensibles. Au contraire, les feuilles de base n'avaient jamais de lésions.

Plusieurs autres séries de transmission ont été poursuivies en juin pour comparer différentes souches de vignes inoculées antérieurement par greffage par des origines caractéristiques de dégénérescence infectieuse, ainsi que des vignes témoins non inoculées apparemment saines. Un nombre beaucoup plus faible de lésions a été obtenu dans ces essais (méthode à la nicotine); cependant nous estimons avoir obtenu une réaction positive chez *Chenopodium amaranticolor* avec les extraits de quatre sur six vignes fortement malades, mais aussi avec une des six vignes témoins apparemment saines. De nouvelles expériences sont encore nécessaires pour bien préciser les rapports exacts existant entre les virus causant les lésions sur *Chenopodium* et ceux responsables des différents symptômes observés chez la Vigne; cet avis est partagé par d'autres chercheurs [14].

Avec beaucoup d'inoculums employés dans ces derniers essais on n'a pas observé de symptômes systémiques chez les *Chenopodium amaranticolor* ayant réagi par lésions locales. Cependant une plante des quatre inoculées par un extrait de Kober 5 BB atteint de mosaïque et trois plantes sur trois inoculées à partir de plusieurs *Chenopodium quinoa* sans symptômes ayant été inoculés préalablement à partir d'une vigne hydride atteinte d'une forte panachure, présentent actuellement des symptômes très nets de mosaïque sur toutes les jeunes feuilles nouvellement formées depuis l'inoculation. Jusqu'à présent ni *Chenopodium quinoa* ni le Tabac ou le *Nicotiana rustica* n'ont montré de symptômes caractéristiques. Au contraire, dans des études comparatives effectuées à l'aide de la même méthode de préparation de l'inoculum (Cornuet et Morand), à partir d'extraits de feuilles de Cerisier du sud de l'Alsace atteintes par la maladie de Pfeffingen ([13]), inoculés à 25 tabacs « White Burley » nous avons obtenu des symptômes de « ring spot » et de décolorations en lignes sinueuses parallèles sur plusieurs feuilles de 2 plantes. Une expérience de réinoculation avec du jus de ces tabacs sur *Chenopodium quinoa* a produit de très belles lésions locales nécrotiques sur les feuilles subterminales inoculées, suivies de graves symptômes de choc sur les jeunes feuilles nouvellement formées, aboutissant finalement au flétrissement et à la mort des plantes.

Des symptômes comparables chez le Tabac et chez *Chenopodium quinoa* ont été obtenus avec une souche du virus du « ring spot » du Framboisier (RRSV) et une souche de mosaïque de l'Arabis (AMV), qui nous ont été fournies par le Docteur Cadman.

(1) Réalisation technique des inoculations : Jean Kuszala.

(2) A. Vuittenez, *Vignes et Vins*, 73, novembre 1958.

(3) A. Vuittenez, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, séance du 4 février 1959.

(4) W. B. Hewitt, D. J. Raski et A. C. Goheen, Communic. Vérone, juin 1956 et *Phytopathology*, 48, 1958, p. 586.

(5) J. R. Breece et W. H. Hart, *Plant dis. report*, 43, nº 9, 1959, p. 989.

(6) A. Jha et A. F. Posnette, *Nature*, 184, nº 4691, 1959, p. 962.

(7) C. H. Cadman et B. D. Harrison, *Nature*, 184, 1959, p. 1624.

(8) C. H. Cadman, Communication pers., 3 novembre 1959.

(9) Harrisson et Dias, *ibid.*, 6 janvier 1960.

(10) Les graines de *C. amaranticolor* nous ont été envoyées par le Docteur Cadman (Invergowrie, Écosse), celles de *C. quinoa* par le Docteur Quantz (Brunswick, Allemagne).

(11) P. Cornuet, C. Martin et P. Limasset, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 913.

(12) P. Cornuet et C. Morand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1583.

(13) A. Vuittenez, *Bull. Techn. Inform. Ingén. Agric.*, 103, octobre 1955.

(14) Hewitt, Communication pers., 12 avril 1960; H. Dias et Refatti, Communication pers., *Symposium on soil borne viruses*, Scottish Hort. Research Instit., Invergowrie, 8 juillet 1960.

(*Station de Pathologie végétale de Colmar, I. N. R. A.*)

AGRONOMIE. — *Perturbations de l'alimentation minérale chez le Houblon en année à sécheresse prononcée. Carences spontanées en potasse.* Note (*) de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

A côté des phénomènes de sénescence précoce dus à la sécheresse prononcée de 1959, on a également observé dans certaines houblonnières, l'apparition de carences potassiques spontanées. Ces carences accidentelles apparues au courant du mois d'août sont à mettre en relation avec le déficit pluviométrique du mois de juillet. Ce sont les houblonnières dont le niveau potassique des sols est $\leq$ 0,20 ‰ de K_2O échangeable qui furent le plus sévèrement touchées.

Les symptômes observés sur la plante ont été les suivants : apparition sur les feuilles les plus âgées d'une coloration rouge brune et par la suite extension de celle-ci aux feuilles plus jeunes des rameaux latéraux. Au fur et à mesure de l'appauvrissement des organes foliaires en potasse, apparaissent des taches brunes nécrotiques, les limbes présentent un aspect fripé et une courbure prononcée vers le dessous. Ces signes sont caractéristiques des manques de potasse chez le Houblon.

Ces phénomènes de carence n'affectent pas tous les plants d'une même houblonnière; un certain nombre de plants gardent jusqu'en fin de végétation un aspect normal. L'ampleur des signes de carence est également variable d'une plante à l'autre; réduits dans certains cas ils peuvent atteindre pour d'autres plus des deux-tiers de l'ensemble de l'appareil foliaire. Les plus gravement atteintes ont été les feuilles insérées sur la liane et à degré moindre celles des rameaux latéraux.

Tableau I.

	Feuilles.					Sols	Intensités et proportions des plants carencés.
	N.	P_2O_5.	K_2O.	CaO.	MgO.	K_2O échangeable.	
Ho. Var. Strisselspalt	–	–	–	–	–	0,31	Faible et rare
Feuilles saines	3,15	0,53	1,82	9,79	1,88	–	
Feuilles carencées	2,38	0,48	1,12	12,88	2,25	–	
Mi. Var. Strisselspalt	–	–	–	–		0,17	Forte et abondante
Feuilles saines	3,08	0,52	1,40	12,28	2,22	–	
Feuilles carencées	2,06	0,43	0,82	15,13	2,67	–	
Pf. Var. Golding Savinia	–	–	–	–	–	0,20	
Feuilles saines	3,88	0,60	1,62	8,50	2,38	–	
Feuilles carencées	2,58	0,56	0,96	11,12	3,26		

Ce n'est, en année normale, qu'en fin de végétation qu'on observe de tels symptômes et encore, n'affectent-ils que quelques-unes des feuilles les plus âgées qui se vident de leurs réserves potassiques.

L'analyse de la 10e paire de feuilles à partir de la base et en insertion sur la liane a donné, à la date du 28 août 1959 les teneurs suivantes, consignées dans le tableau I (les résultats sont exprimés en pour-cent de matière sèche).

De la comparaison entre le matériel foliaire sain et carencé ressortent des écarts importants dans les teneurs en potasse; ils confirment le manque momentané des plantes en cet élément. Cette carence paraît due, dans le cas précis d'une sécheresse accentuée, à un abaissement important du taux de potasse assimilable disponible dans le sol. La baisse des teneurs en potasse des feuilles est en rapport avec une migration de cet élément vers d'autres organes, notamment les cônes, dont les besoins sont importants à certains stades de leur développement.

Cette déficience spontanée en potasse a comme corollaire, soit une chute, soit une augmentation des autres éléments nutritifs. L'élément potasse mis à part, la baisse de teneur intéresse en ordre décroissant l'azote et l'acide phosphorique, les taux de magnésie et de chaux se trouvant par contre en nette augmentation, conformément aux phénomènes caractérisant les fluctuations des éléments minéraux dans les organes en voie de sénescence.

Dans le cas présent, les sénescences précoces dues à une sécheresse importante sont susceptibles de s'aggraver, pour aboutir à des carences réelles en potasse.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(*Station d'agronomie, Colmar.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de quelques analogues de l'ocytocine sur différents récepteurs intervenant dans l'osmorégulation de* Rana esculenta. Note (*) de MM. **Serge Jard**, **Jean Maetz** et **François Morel**, présentée par M. Robert Courrier.

Les actions respectives de l'ocytocine et de quatre de ses analogues ont été comparées sur le transport actif de sodium à travers la peau, la perméabilité osmotique de la vessie pour l'eau et sur la réabsorption d'eau par le rein chez *Rana esculenta*. Les effets de la substitution du reste isoleucine par un reste phénylalanine, ou du reste leucine, soit par un reste arginine, soit par un reste lysine sont discutés. L'arginine-vasotocine s'avère, sur les trois tests, le plus actif des peptides étudiés.

Divers arguments ([1]) à ([4]) conduisent à penser que des peptides actifs différents de ceux des Mammifères se trouvent dans la neurohypophyse de la Grenouille; un analogue de l'ocytocine, l'arginine-vasotocine y a été récemment caractérisé ([5]). D'autre part, dans le domaine de la régulation hydro-minérale, plusieurs récepteurs ont été reconnus (la peau, le tubule rénal, la vessie) et des actions différentes mises en évidence (augmentation de la perméabilité osmotique pour l'eau, stimulation du transport actif de sodium).

Nous nous proposons dans ce travail de comparer sur trois récepteurs de la Grenouille, les actions respectives de l'ocytocine et de quatre de ses analogues : la phé[3]-arg[8]-ocytocine (ou arginine vasopressine, A. V. P.), la phé[3]-lys[8]-ocytocine (ou lysine vasopressine, L. V. P.), la arg[8]-ocytocine (ou arginine-vasotocine, A. V. T.) et la lys[8]-ocytocine (ou lysine-vasotocine, L. V. T.). Les échantillons utilisés pour ce travail ont été mis à notre disposition : par le Professeur du Vigneaud (A. V. T. de synthèse), le Docteur Boissonnas (ocytocine et L. V. T. de synthèse) et les Professeurs Acher et Guillemin (A. V. P. et L. V. P. d'extraction).

Les tests biologiques utilisés ont été : 1° la stimulation du transport actif de sodium, étudiée *in vitro* sur la peau ([6]) ou action natriférique ([4]); 2° l'augmentation de la perméabilité osmotique de la vessie pour l'eau, étudiée *in vitro* selon la technique de Sawyer ([7]); 3° l'action antidiurétique sur le rein, mesurée *in vivo*, après cathétérisation des uretères, par la clearance de l'eau libre rapportée à la clearance simultanée de la créatinine ou de l'inuline, selon Sawyer ([8]).

La partie supérieure du tableau indique les activités ocytociques ou vasopressiques (en unités internationales par milligramme) des différentes hormones en cause, ainsi que les références correspondantes; la précision de ces activités absolues est fonction, évidemment, du degré de pureté des produits de synthèse. Nous avons utilisé ces valeurs pour rapporter nos résultats relatifs au milligramme de substance pure. Les actions natriféríques et de perméabilisation osmotique ont été exprimées en unités par

milligramme, en prenant comme unité de référence l'action produite par une unité d'ocytocine. Pour l'action antidiurétique, les résultats ont été exprimés arbitrairement par rapport à l'activité de l'arginine-vasotocine, les trois hormones de mammifères n'ayant pas produit d'action décelable sur ce test dans nos conditions.

L'analyse du tableau fait ressortir les points suivants :

Activités biologiques (par milligramme) de l'ocytocine et de quelques analogues.

Tests.	Ocytocine.	A. V. P.	L. V. P.	A. V. T.	L. V. T.
Utérus du rat (*in vitro*) (unités ocytociques)	450 (9)	~ 20 (11)	~ 5 (9)	75 (10)	20 (9)
Pression sanguine du rat (unités pressiques)	~ 5 (9)	400 (12)	275 (9)	125 (10)	40 (9)
Activité natriférique (peau de grenouille)	450	~ 20	~ 8	1100	260
Perméabilisation osmotique (vessie de grenouille)	450	80	12,5	14 000	250
Antidiurèse (grenouille)	0	0	0	100	37

Désignation des produits : *voir* dans le texte.
Les activités ocytociques et vasopressiques sont données selon les références (9) à (12).

1° Les vasopressines ont une activité natriférique (peau) et de perméabilisation osmotique (vessie) faibles, et comparables à l'activité ocytocique (utérus du Rat) intrinsèque de la molécule; remarquons cependant une activité relative de A. V. P. plus grande sur le second de ces tests que sur le premier. Comme l'ocytocine elle-même d'ailleurs, les vasopressines n'ont pas manifesté d'effet antidiurétique chez *Rana* (à la dose de 1 à 2 U. I. par 100 g d'animal).

2° Les vasotocines ont une activité natriférique beaucoup plus intense que leur activité ocytocique propre (14 fois plus pour A. V. T. et 12,5 fois plus pour L. V. T.); alors que la lysine-vasotocine possède une action de perméabilisation osmotique comparable à son activité natriférique, l'arginine vasotocine manifeste une efficacité encore plus grande sur ce test (action de A. V. T. sur la vessie 190 fois supérieure à son activité ocytocique propre). Signalons enfin l'action antidiurétique élective des deux vasotocines : une injection de A. V. T. ou de L. V. T. correspondant à une activité ocytocique propre de 1 à 2 mU (utérus de Rat) — soit une quantité de produit de l'ordre de 0,02 μg — suffit pour abaisser la « clearance » de l'eau libre d'un facteur 5 pendant plus d'une demi-heure sans changement notable de la filtration glomérulaire, alors que 1 U d'ocytocine, soit environ 2 μg, restent sans effet.

Ces résultats indiquent que la substitution d'un reste isoleucine à la place du reste phénylalanine du cycle de la vasopressine abaisse le pouvoir vasopresseur de la molécule (d'un facteur 3 à 7) et exalte considérablement son pouvoir natriférique sur la peau (d'un facteur 50 pour A. V. T. et 30 pour L. V. T.) et son pouvoir de perméabilisation osmotique de la vessie

pour l'eau (d'un facteur 180 pour A. V. T. et d'un facteur 20 pour L. V. T.).

D'autre part, la substitution dans la molécule de vasopressine ou de vasotocine du reste arginine par une reste lysine diminue d'un facteur comparable (2 à 4) les trois activités ocytocique, pressique et natriférique, et d'un facteur plus important l'action de perméabilisation de la vessie, surtout dans le cas des vasotocines (facteur 50). La différence des effets de cette substitution observée sur les deux tests étudiés peut tenir soit à la spécificité des récepteurs eux-mêmes (vessie ou peau) soit à une indépendance relative des mécanismes d'action sur le flux osmotique d'eau et sur le transport actif de sodium au sein d'un même récepteur. Des expériences préliminaires sur les mouvements d'eau à travers la peau confirment les résultats obtenus sur la vessie et nous font pencher pour la seconde hypothèse.

Enfin, le cycle de l'ocytocine et la chaîne de la vasopressine semblent nécessaires à l'action antidiurétique chez la Grenouille.

Sur les trois tests utilisés, l'arginine-vasotocine est le plus actif des cinq peptides essayés; son action sur le flux osmotique d'eau à travers la vessie, observée déjà par Sawyer [7], est particulièrement efficace, puisqu'elle se manifeste *in vitro* à une concentration de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} M. Les effets observés avec ce peptide sur les trois récepteurs correspondent probablement à des actions physiologiques, puisque la présence d'arginine-vasotocine dans la neurohypophyse de la Grenouille a été récemment caractérisée par voie chimique [5].

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) H. Heller, *J. Physiol.*, 100, 1941, p. 125.
([2]) B. T. Pickering et H. Heller, *Nature*, 184, 1959, p. 1463.
([3]) W. H. Sawyer, R. A. Munsick et H. B. Van Dyke, *Nature*, 184, 1959, p. 1465.
([4]) J. Maetz, F. Morel et B. Race, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 317.
([5]) R. Acher, J. Chauvet, M.-T. Lenci, F. Morel et J. Maetz, Communication à la Réunion commune de la Soc. Chim. Biol. et de la Biochem. Soc., Paris, 1960.
([6]) F. Morel, J. Maetz et Cl. Lucarain, *Biochim. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 619.
([7]) W. H. Sawyer, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 112.
([8]) W. H. Sawyer, *Amer. J. Physiol.*, 189, 1957, p. 564.
([9]) R. A. Boissonnas et R. L. Huguenin, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 182.
([10]) P. G. Katsoyannis et V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1352.
([11]) P. G. Katsoyannis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 109.
([12]) V. du Vigneaud, D. T. Gish, P. G. Katsoyannis et G. P. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3335.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Existence d'un foyer de projection sensorielle acoustique au niveau du lobe ansiforme du cervelet chez le Chat.* Note (*) de M. **Pierre Buser** et Mlle **Hélène Franchel**, présentée par M. Robert Courrier.

Des recherches antérieures, maintenant classiques, ont conduit à identifier un certain nombre de foyers de projection sensorielle au niveau du cortex cérébelleux chez le Chat. Parmi ceux-ci, les zones de réponses à la stimulation acoustiques et visuelles, plus ou moins confondues d'ailleurs, se localisent essentiellement [([1]) à ([5])] au niveau du cortex vermien du lobe postérieur (folium et tuber vermis, jusqu'aux confins du lobulus simplex).

Dans le présent travail, nous apportons une donnée complémentaire concernant les projections acoustiques, par la mise en évidence d'un autre foyer circonscrit, distinct du foyer vermien, et situé plus latéralement dans la zone postérieure du lobe ansiforme (crus II).

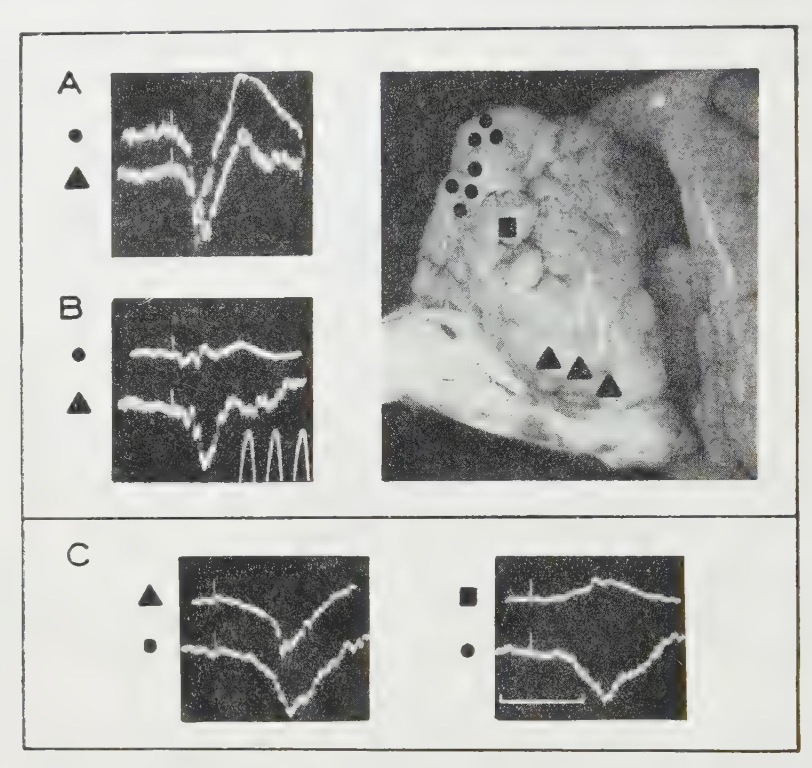
Ces expériences sont conduites sur le Chat anesthésié soit au chloralose, soit à un barbiturique (nembutal); pour les deux conditions d'anesthésie, les résultats se sont révélés, au point de vue qui nous concerne ici, superposables dans leurs traits essentiels. Les stimulus sonores sont des clics brefs appliqués à cadence très lente (1 par 2 à 5 s). La mise à nu du cervelet s'effectue en assurant au mieux l'hémostase, toute dépression accidentelle ayant pour effet d'entraîner la rapide disparition des réponses sensorielles cérébelleuses, et tout particulièrement celle du foyer latéral que nous décrivons ici.

Résultats. — Des réponses au clic étant observées au niveau habituellement considéré comme foyer acoustique vermien (avec d'ailleurs deux maximums, fait déjà signalé antérieurement) ([1]), l'exploration systématique des zones plus latérales laisse apparaître, sur la face postérieure du lobe ansiforme (crus II), un second foyer de réponses (*fig.*, triangles).

Celles-ci ont une morphologie très similaire à celles du vermis, c'est-à-dire comportent, en dérivation monopolaire, deux phases successives, positive puis négative (*fig.* A et C). L'analyse à large étalement laisse parfois apparaître un faible retard (2 à 4 ms) de la réponse latérale par rapport à la réponse médiane. D'autrefois ces activités sont pratiquement synchrones.

Entre les foyers vermiens d'une part, et la région active du crus II s'étend une zone qui, selon les conditions de dérivation et d'anesthésie, sera silencieuse (sous nembutal), ou pourra au contraire présenter des

réponses atypiques, purement négatives en dérivation monopolaire, dénuées de positivité précoce, et auxquelles nous ne pensons pas pouvoir attribuer une valeur signalisatrice d'une projection au niveau de l'électrode (*fig.*, carré).



En haut, à droite : mise en place, sur une vue latérale du cervelet, du foyer acoustique vermien (cercles) et de celui du crus II (triangles).

En A, réponses correspondantes pour une préparation anesthésiée au nembutal; en B, même expérience, après isolement du cortex cérébelleux vermien par incision sous corticale : disparition de la réponse vermienne, maintien de l'activité du crus II; en C, expérience sous chloralose : réponses à plus grand étalement, recueillies sur le vermis (cercles), le crus II (triangle) et sur une zone « muette », ici la limite dorsale du lobule paramédian (carré).

Temps : 20 ms. Amplification identique pour les deux chaînes de dérivation.

Les deux zones actives ainsi individualisées sont d'autre part indépendantes l'une de l'autre : la dépression ou l'activation pharmacologique de l'un d'eux (par application locale de cocaïne dans un cas, de strychnine dans l'autre) ne modifie pas significativement l'amplitude des réponses de l'autre foyer. Pareillement, une incision effectuée sous le cortex vermien, qui fait disparaître l'activité médiane, n'affecte pas le foyer latéral (*fig.*, B). Rappelons que des réponses visuelles ont été également décrites au niveau du crus II, sous chloralose mais non sous anesthésie barbiturique [2]; nos résultats paraissent au contraire indiquer que l'apparition du foyer latéral acoustique décrit ici n'est pas liée à l'utilisation du chloralose.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) R. S. SNIDER et A. STOWELL, *J. Neurophysiol.*, 7, 1944, p. 331-358.

(2) VON G. P. BERGER, E. FADIGA et G. C. PUPILLI, *Bull. Mém. Soc. franç. Ophtalm.*, 69, 1956, p. 160-167.

(3) W. P. KOELLA, *J. Neurophysiol.*, 22, 1959, p. 61-77.

(4) C. K. LÉVY, J. R. SMYTHIES et W. P. KOELLA, *The physiologist.*, 2, nº 3, 1959.

(5) F. BREMER et B.-E. GERNANDT, *Acta physiol. scand.*, 30, 1954, p. 120-136.

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée,
Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Stockage de glycoprotéines dans la citerne périnucléaire avec formation d'inclusions dans le noyau de cellules plasmocytaires.* Note (*) de MM. **Louis Fruhling**, **Aimé Porte** et **Jules Kempf**, présentée par M. Robert Courrier.

Des inclusions intranucléaires ont été observées dans des plasmocytes fixés ([1]), ([2]), ([3]) ou vivants ([4]). L'étude histochimique et électronique de ces inclusions dans un sarcome plasmocytaire où elles étaient particulièrement fréquentes nous a fourni quelques précisions sur leur nature et leur mode de formation.

Ces inclusions sont Feulgen-négatives; leurs caractères histochimiques les apparentent aux corps de Russel ([3]). Elles apparaissent au microscope électronique comme des vacuoles bien délimitées par une fine membrane lisse. L'aspect plus ou moins dense et homogène de leur contenu est calqué sur celui des cavités ergastoplasmiques dans le cytoplasme de la même cellule. Elles sont indépendantes du nucléole.

Ces inclusions proviennent, comme le montrent nos images, d'une dilatation de la cavité périnucléaire. Celle-ci communique de façon évidente avec les citernes ergastoplasmiques et peut participer aux phénomènes de stockage de glycoprotéines dans le plasmocyte ([5]). Les inclusions intranucléaires représentent une forme particulière de stockage.

L'inclusion sphérique typique (*fig.* 1 et 2) provient d'une dilatation localisée de la citerne périnucléaire; sa fine paroi lisse représente la membrane interne du noyau.

Il existe aussi des dilatations diffuses disséquant littéralement la substance nucléaire. On assiste dans ces cas à une confluence des vacuoles avec accolement et rupture de leurs membranes lisses (*fig.* 3) dont le comportement diffère ainsi de celui des membranes garnies de

EXPLICATION DES FIGURES.

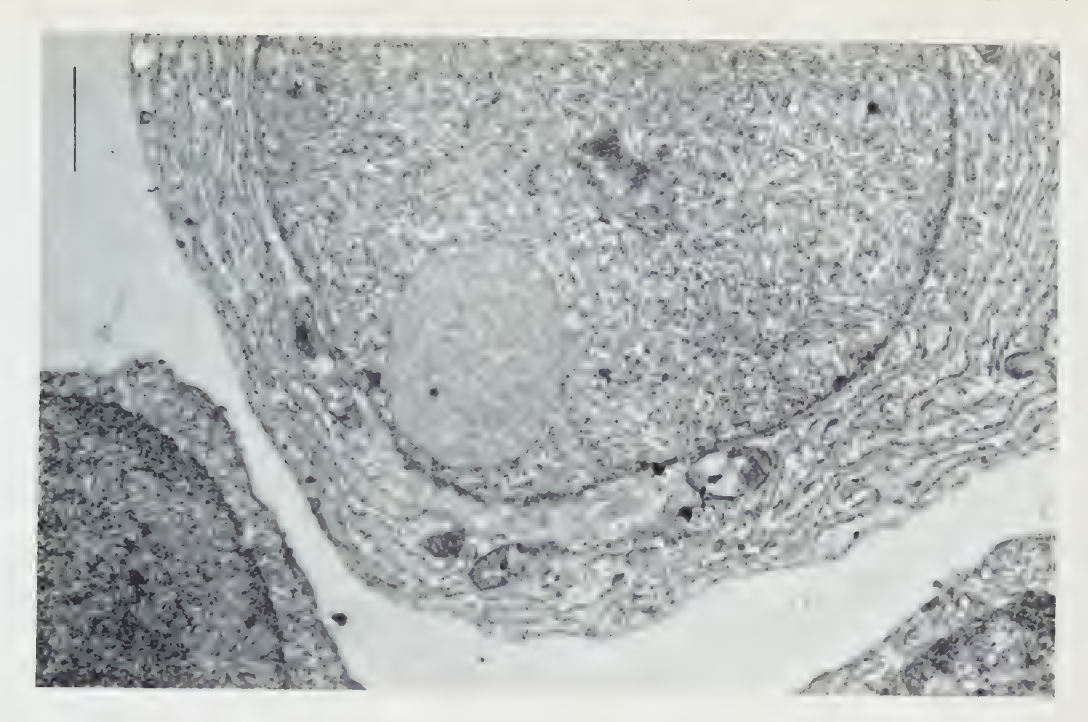
Fig. 1 et 2. — Inclusion sphérique typique; la densité de son contenu est analogue à celle du contenu des cavités ergastoplasmiques et de la citerne périnucléaire.

Fig. 3. — Dilatation diffuse de la citerne périnucléaire, disséquant le noyau.

Fig. 4 et 4 *bis*. — Mitose; citerne périnucléaire résolue en éléments indiscernables de l'ergastoplasme; l'inclusion apparaît comme une portion dilatée de ce système.

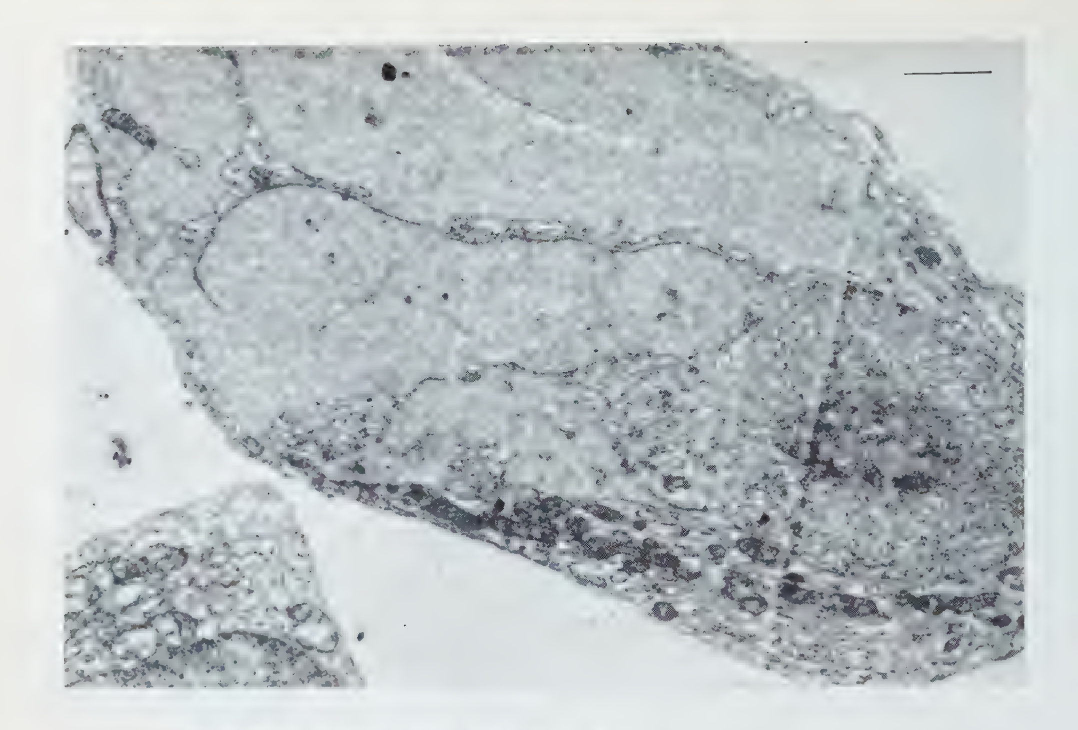
Fig. 5. — Invagination ergastoplasmique dans le noyau, renfermant une mitochondrie; dilatation de la cavité périnucléaire autour de l'inclusion, par accumulation d'un matériel analogue à celui que contiennent les cavités ergastoplasmiques.

Fig. 6. — Aspects divers d'inclusions intranucléaires, dont l'une contient des organites cytoplasmiques; dilatation diffuse des cavités ergastoplasmiques; appareil de Golgi très développé et non affecté par le processus de stockage.

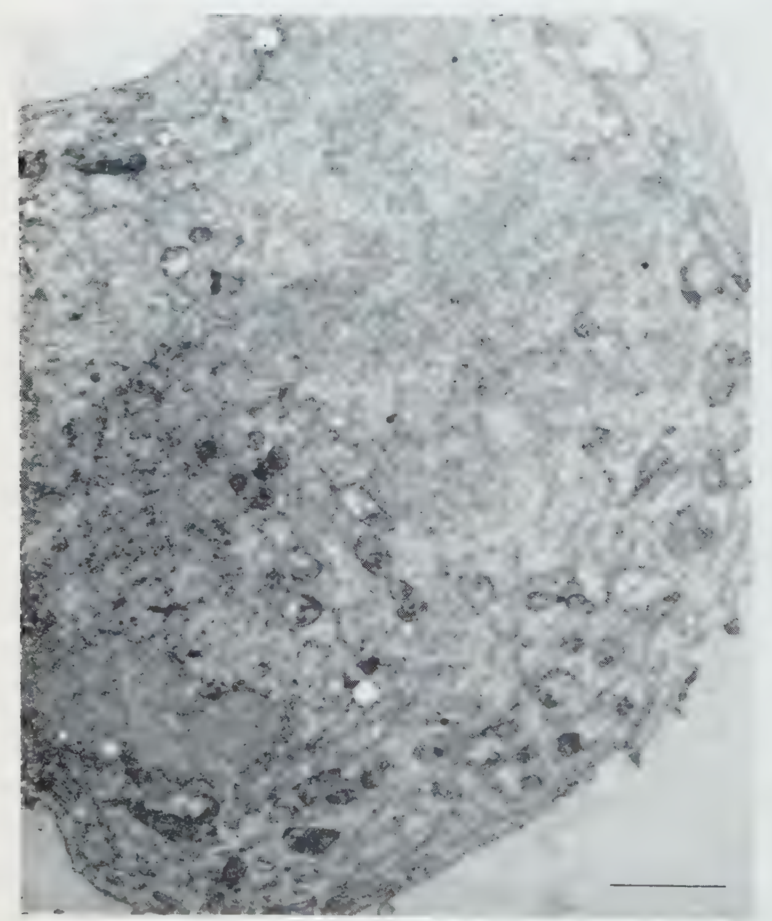


1

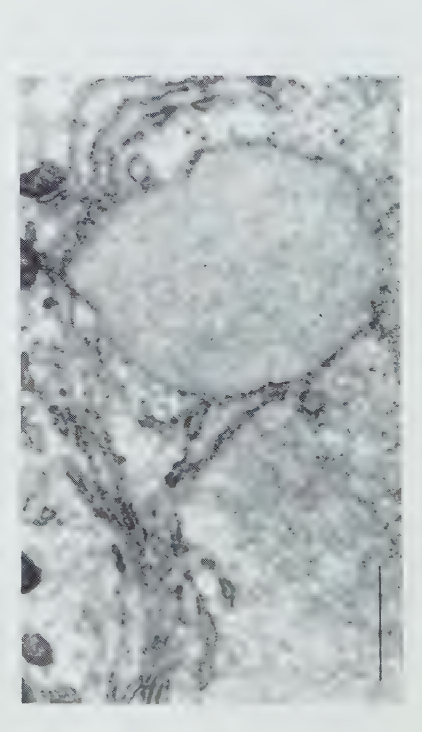
2



3



4



4 *b*

5

6

grains de Palade qui ne fusionnent pas dans les structures compactes correspondant aux corps de Russel (5).

Le sort des inclusions pendant les mitoses est lié à celui de la citerne périnucléaire (*fig.* 4 et 4 *bis*).

Des inclusions de nature cytoplasmique, renfermant des mitochondries, s'observent aussi dans les noyaux des plasmocytes. Elles sont limitées par une double membrane (refoulement de la paroi nucléaire) et apparaissent souvent pédiculées. Ce type d'inclusion est comparable à ceux décrits dans divers tissus et reproduits expérimentalement par des agents toxiques variés (6), (7), (8).

Ces invaginations cytoplasmiques nous ont paru fréquemment associées aux processus de dilatation de la citerne périnucléaire (*fig.* 5). On comprend ainsi la présence d'organites cytoplasmiques dans certaines inclusions limitées par la simple membrane interne du noyau : refoulement secondaire du cytoplasme dont certaines portions restent emprisonnées et comprimées (*fig.* 5 et 6).

Discussion. — 1. La citerne périnucléaire, actuellement considérée comme une formation dépendant du réticulum endoplasmique (9), possède les capacités évolutives de ce système : sa participation aux phénomènes de stockage en fait une unité anatomique et fonctionnelle appartenant à l'ergastoplasme.

2. Inclusions intranucléaires et corps de Russel relèvent d'un mécanisme de formation identique : accumulation d'un matériel glycoprotéique dans les cavités ergastoplasmiques. L'association d'invaginations cytoplasmiques de type classique permet de rattacher les deux catégories d'inclusions intranucléaires à un processus plus général; la diversité d'aspect des inclusions dans le plasmocyte est liée au comportement ergastoplasmique de la citerne périnucléaire.

3. Un type analogue d'inclusion homogène se retrouve dans la glande de Loewenthal du Rat (10). La participation du système ergastoplasmique paraît également probable dans ce cas.

4. Nous n'avons pas observé, en dehors des mitoses, de passage d'inclusions intranucléaires dans le cytoplasme. Mais ce phénomène a été constaté en contraste de phase (4). La formation dans le noyau d'inclusions de nature très variée d'origine cytoplasmique nous incite à mettre en doute l'interprétation d'images suggérant l'élaboration et l'excrétion par le noyau de produits figurés.

5. A la conception d'un noyau bien délimité par une paroi propre rigide, s'oppose celle d'un « champ nucléaire » limité par des structures dépendantes du cytoplasme. L'aspect plus massif et plus régulier de cette zone dépendrait avant tout de la cohésion des éléments qui la composent. Certains aspects « d'encroûtement » constatés dans les zones de contact entre la membrane limitante et les éléments fibrillaires du noyau pour-

raient correspondre à des différenciations de type desmosome en rapport avec la stabilité du système et le maintien des structures pariétales.

Conclusion. — Les inclusions intranucléaires denses et homogènes observées dans les cellules plasmocytaires sont homologables par leurs caractères tinctoriaux et leur ultrastructure à des figures de stockage du type des corps de Russel. Elles se développent à partir de la citerne périnucléaire, qui se comporte ainsi comme une véritable structure ergastoplasmique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) K. Apitz, *Virchows Arch.*, 300, 1937, p. 113-129.
(2) J. A. Horster, *Acta haematol.*, 4, 1950, p. 201-211.
(3) L. Fruhling et A. Porte, *Ann. ana. path.*, 3, 1958, p. 538-557.
(4) J. P. Thiery, *Rev. Hémat.*, 13, 1957, p. 61-78.
(5) L. Fruhling, A. Porte et J. Kempf, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 21 mai, Strasbourg, 1960 (sous presse).
(6) E. H. Leduc et J. W. Wilson, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 427-430.
(7) R. G. Kleinfeld, M. H. Greider et W. J. Frajola, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 4 suppl. 1956, p. 435-438.
(8) W. Wessel, *Verh. Dtsch. Ges. Path.*, 41, 1957, p. 299-302.
(9) C. A. Baud dans : *Problèmes d'ultrastructures et de fonctions nucléaires*, éd. par A. Thomas, Masson, Paris, 1959, p. 1-34.
(10) R. Cordier et E. De Harven, *C. R. Assoc. Anat.*, 106, 1960, p. 182-189.

(*Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Recherches sur les possibilités d'attaque de* Pseudotsuga douglasii *par* Ips typographus *L.* (*Coléoptère* Scolytidæ). Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois, Constantin Chararas** et **Nicolas Charitos**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

En France, *Pseudotsuga douglasii* oppose une résistance naturelle aux attaques d'*Ips typographus* L.; l'infection expérimentale est réalisable sur des arbres à pression osmotique diminuée, où le taux des sucres réducteurs est abaissé. L'écorce des arbres sains a permis d'isoler et identifier les glucides suivants : glucose, fructose, saccharose, raffinose et stachyose.

De récents travaux sur le rôle de la plante-hôte à l'égard des *Scolytidæ* ont montré que les substances terpéniques exercent sur ces insectes une attraction d'origine chimique et que la pression osmotique du suc cortical fournit un critère pour apprécier la vitalité et l'équilibre physiologique d'un arbre ([1]) à ([4]).

Poursuivant nos recherches dans cette voie, nous nous sommes efforcés de préciser les possibilités d'installation des *Scolytidæ* sur *Pseudotsuga douglasii* car ce conifère n'a encore fait l'objet d'aucune étude; or, il mérite de prendre une place importante dans les forêts françaises en raison de son intérêt économique et de sa résistance aux attaques des *Scolytidæ*.

Nos recherches ont été effectuées dans les forêts du Morvan, ainsi qu'à Fontainebleau où il existe un petit nombre de *Pseudotsuga* au sein d'un peuplement d'épicéas. Dans les deux cas, l'essence se trouve en pleine vitalité, avec une pression osmotique corticale comprise entre 10,9 et 11,7 atm.

Bien qu'en Amérique cette essence soit attaquée par divers insectes du genre *Dendroctonus*, en France par contre, il n'a jamais été observé d'attaque naturelle, et même *Ips typographus* L., qui provoque de graves dégâts en France et en Europe, ne parasite que les épicéas dans les peuplements mixtes.

En l'absence d'épicéa, nous avons cependant réussi des infections expérimentales en obligeant des larves et des adultes à s'installer sur *Pseudotsuga*, et pour cette raison il nous a paru utile de préciser la nature des glucides présents dans le liquide cortical de cette essence.

Nous avons constaté que dans les sucs du tissu cortical d'un arbre intact le taux des sucres réducteurs était de 6,7 g/l. Dans un arbre attaqué ce taux n'était que de 2,8 g/l exprimés en glucose.

Ceci nous a conduit à étudier la composition des oses et des oligosaccharides de l'écorce; sujet qui, à notre connaissance, n'avait pas été étudié.

Les écorces récoltées en septembre sont épuisées par un mélange alcool à 95°-benzène à volumes égaux pour éliminer les résines et huiles. Le résidu est alors traité à l'ébullition par de l'alcool à 70° en présence de carbonate

de calcium. L'extrait alcoolique est concentré, déféqué par l'acétate de plomb, dialysé contre de l'eau distillée stérile. Les substances ayant franchi la membrane de cellophane sont évaporées à sec sous pression réduite. Nous obtenons 2,40 g d'extrait par kilogramme d'écorce prélevée.

Les chromatographies sur papier avec différents mélanges solvants indiquent la présence de corps migrant et se révélant comme le glucose, le fructose, le saccharose et deux galactosides du saccharose :

— le monogalactosido-1-g-saccharose ou raffinose et un digalactosido-saccharose : le stachyose.

Ces glucides ont été séparés par chromatographie circulaire sur une série de papiers; les zones correspondant à chaque glucide sont découpées, éluées par l'eau distillée tiède et évaporées sous pression réduite.

A partir de l'extrait glucidique, nous avons séparé 0,22 g d'un mélange glucose et fructose, 0,98 g de saccharose, 0,108 g de raffinose et 0,109 g de stachyose.

1° Le mélange glucose et fructose, avec prédominance de ce dernier, est identifié par chromatographie et formation de glucosazone.

2° Le saccharose est caractérisé par son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20}$ $+ 65°,2$ (OH_2) et son hydrolyse par la fructosidase de levure et les acides en quantités équimoléculaires de glucose et fructose.

3° Le raffinose est identifié par son $[\alpha]_D^{20}$ $+ 120°,5$ et son hydrolyse : *a.* en fructose et mélibiose par la fructosidase; *b.* en galactose et saccharose par l'α-galactosidase du Café; *c.* en glucose, galactose et fructose par l'acide sulfurique 1 N en 3 h à 100°. L'hydrolysat acide est soumis à une chromatographie sur papier, découpage des bandes correspondant aux hexoses, élution et microdosage par le réactif cupro-alcalin; le rapport moléculaire galactose/glucose est de 1,08.

4° Le stachyose $[\alpha]_D^{20}$ $+ 146°$ est hydrolysé : *a.* par la fructosidase en fructose et manninotriose; *b.* par l'α galactosidase en galactose et raffinose; après contact prolongé le raffinose est scindé en galactose et saccharose; *c.* par l'acide sulfurique 1 N, le rapport moléculaire galactose/glucose est de 2,08 dans l'hydrolysat.

Le stachyose a été soumis à une méthylation suivie par une hydrolyse selon le protocole opératoire appliqué par Courtois et coll. ([5]), ([6]) aux galactosides du saccharose.

Nous avons ainsi caractérisé par chromatographie des quantités sensiblement équimoléculaires de : tétraméthyl-2.3.4.6-D-galactose, tétraméthyl-1.3.4.6-D-fructose, triméthyl-2.3.4-D-galactose et triméthyl-2.3.4-D-glucose. Ces dérivés méthoxylés d'hexoses furent les seuls obtenus; ils présentent la même mobilité chromatographique que les dérivés obtenus après méthylation complète puis hydrolyse d'un échantillon témoin de stachyose.

La nature des oligosaccharides composant le suc cortical ne peut donc mettre obstacle à la nutrition de *Ips typographus* L. et il semble que ce

soient les résines qui déterminent le stimulus répulsif exercé par *Pseudotsuga douglasii*. En effet, en éliminant les résines par un solvant tel que l'acétone, on facilite nettement l'installation des Insectes sans que la nutrition subisse de perturbation.

Nos expériences réalisées en forêt autorisent d'autre part les conclusions suivantes :

1. En France, *Pseudotsuga douglasii* oppose une résistance naturelle aux attaques d'*Ips typographus* L. car les insectes ne s'installent jamais d'eux-mêmes sur cette essence; les tests effectués révèlent au contraire une très nette préférence de l'espèce pour *Picea excelsa*.

2. Cependant, il est possible de provoquer l'installation expérimentale des larves et des adultes sur *Pseudotsuga douglasii* dont les constituants essentiels (glucides) assurent la nutrition normale des insectes.

3. L'infection expérimentale est plus facile à réaliser sur les arbres souffreteux dont la pression osmotique corticale ne dépasse pas 6,5 atm. mais en règle générale *Pseudotsuga douglasii* se caractérise par un optimum osmotique légèrement plus élevé que celui des autres essences. C'est pourquoi nous pensons que chez les arbres vigoureux une réaction de la cellule végétale doit gêner la pénétration des insectes.

4. En raison de sa résistance naturelle, cette essence offre un très grand intérêt économique et mérite d'être introduite en futaie jardinée dans les peuplements de *Picea* et d'*Abies* pour limiter l'extension des *Scolytidæ*.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

(1) C. Chararas, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1653.

(2) C. Chararas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3612.

(3) C. Chararas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1407.

(4) C. Chararas, *Rev. Path. Vég. Ent. Agr.*, 38, 1959, nº 4.

(5) J. E. Courtois, P. Le Dizet et F. Petek, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1261.

(6) J. E. Courtois, G. Dillemann et P. Le Dizet, *Ann. Pharm. franç.*, 18, 1960, p. 17.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris et Laboratoire de Zoologie de l'Institut National Agronomique.*)

BIOLOGIE. — *Étude comparative de l'action de la réserpine et d'un de ses esters, la syrosingopine, sur le tractus génital et les glandes endocrines de la Ratte.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

La syrosingopine qui a des effets hypotenseurs sensiblement analogues à ceux de la réserpine et de la déserpidine mais dont les propriétés sédatives sont très faibles a seulement une influence discrète, même à fortes doses, sur le système endocrine du Rat.

Des observations antérieures nous ont permis de montrer que certains alcaloïdes du Rauwolfia, tels que la réserpine, la déserpidine et la rescinamine modifient chez le Rat le fonctionnement hypophyso-génital. Ces trois substances sont des hypotenseurs et ont en commun une action sédative sur les centres nerveux supérieurs. Le rôle bien connu de l'hypothalamus dans les régulations organiques suggérait que les retentissements endocriniens de ces substances pourraient être liés à leur effet sédatif.

Les propriétés sédatives et hypotensives de la réserpine ayant pu être dissociées par hydrolyse et réestérification par l'acide carbéthoxysyringique nous avons examiné l'action sur les glandes endocrines du composé ainsi obtenu, le carbéthoxysyringate de réserpate de méthyle ou syrosingopine.

Les expériences ont été faites sur des rattes Wistar, âgées de 4 mois-4 mois et demi, pesant en moyenne 220 g. Le cycle œstral a été contrôlé pendant les trois semaines qui précédèrent le traitement et seules, les rattes ayant des kératinisations vaginales régulièrement espacées de 4 jours, furent retenues.

Deux séries d'expériences furent faites : chacune d'elle, comportait trois lots de 15 rattes : un lot témoin, un lot traité par la réserpine et un lot traité par la syrosingopine. Pour la première série le traitement a duré 20 jours : la réserpine a été donnée à la dose quotidienne de 150 μg/kg et la syrosingopine à la dose de 500 μg/kg. Pour la deuxième série le traitement a duré 40 jours, les doses quotidiennes ont été de 250 μg/kg pour la réserpine et de 1000 μg/kg pour la syrosingopine.

Les répercussions de ces deux substances sur le système endocrine ont été suivies par des frottis vaginaux quotidiens et par l'examen histologique du tractus génital et des glandes endocrines.

L'administration de réserpine perturbe le cycle œstral comme l'ont signalé dès 1954-1955 Gaunt et coll. ([1]) et nous-mêmes ([2]). Trois à quatre jours après l'institution du traitement la kératinisation vaginale fait place à un état de diœstrus presque permanent. Avec les deux doses employées 80 % des rattes eurent des œstrus espacés de 12 à 18 jours. Le déséquilibre hormonal se traduit au niveau du tractus génital par une diminution pondérale de l'ovaire de 20 % chez les rattes sacrifiées

après 20 jours et de 32 % chez celles traitées 40 jours. L'atrophie de l'utérus est proportionnée à celle de l'ovaire mais généralement plus intense. L'examen histologique révèle au niveau de l'ovaire une atrésie folliculaire et une involution prématurée des corps jaunes. L'atrophie de

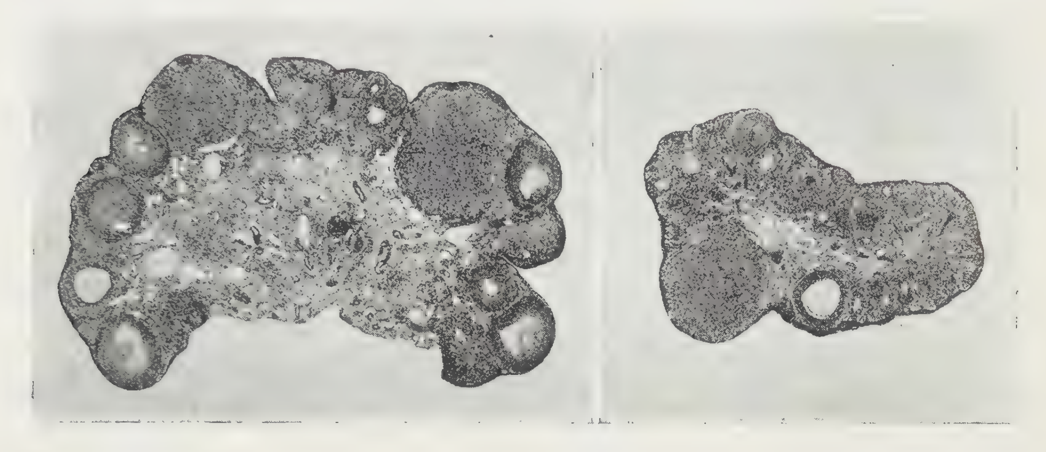


Fig. 1. — *A gauche,* ovaire d'une ratte traitée par la syrosingopine avec nombreux follicules et corps jaunes fonctionnels. *A droite,* ovaire atrophié d'une ratte traitée par la réserpine.

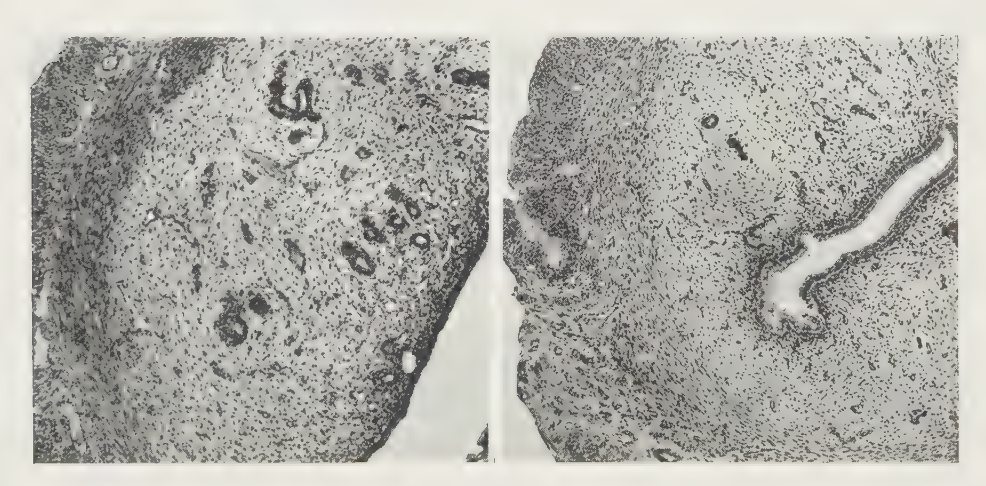


Fig. 2. — *A gauche,* utérus d'une ratte traitée par la syrosingopine avec glandes bien développées et chorion œdémateux. *A droite,* utérus atrophié avec chorion compact d'une ratte traitée par la réserpine.

l'utérus, le faible développement de ses glandes et l'aspect compact du chorion témoignent d'une déficience progestéronique. Le vagin est dans 75 % des cas mucifié. Les glandes mammaires sont le siège d'une forte stimulation, les acini forment des plages très vastes et renferment dans leur lumière une abondante sécrétion de colostrum qu'on retrouve également dans les canaux galactophores dilatés.

La surrénale et la thyroïde conservent un aspect sensiblement normal. La structure du lobe antérieur de l'hypophyse est, comme nous l'avons

signalé ([3]), toujours modifiée. La dégranulation des cellules éosinophiles s'accompagne d'une augmentation numérique des petites cellules basophiles.

Si la réserpine a une action très nette et constante sur le système hypophyso-génital il n'en est pas de même pour la syrosingopine. En effet cette substance tout en ayant été administrée à des doses quatre fois plus élevées que la réserpine, a perturbé le cycle œstral seulement chez 25 % des animaux et cela d'une façon moins marquée que la réserpine. Dans les cas les plus nets les kératinisations vaginales ont été espacées de 8 à 10 jours. Les poids des ovaires et des utérus ne sont pas modifiés. L'étude histologique montre que l'ovaire conserve un aspect sensiblement normal avec corps jaunes fonctionnels richement vascularisés et follicules à différents stades de leur évolution (*fig.* 1). Seuls les processus d'atrésie folliculaire et l'étendue des plages de l'interstitiel sont parfois plus importants que chez les témoins. L'utérus a des glandes bien développées et un chorion œdémateux comme chez les rattes témoins (*fig.* 2). Le vagin est généralement kératinisé, dans 12 % des cas on note cependant une tendance à la mucification. Les réactions de la glande mammaire sont plus nettes et surtout plus constantes : elles se traduisent par un développement lobulo-alvéolaire moyen et dans quelques cas par la présence de rares gouttelettes de colostrum dans les canaux galactophores.

Mais la stimulation des glandes mammaires est toujours faible surtout lorsqu'on la compare à celle produite par la réserpine. D'ailleurs, l'examen de l'antéhypophyse des rattes traitées par la syrosingopine ne révèle pas de modifications cytologiques, indicatrices d'une libération de prolactine. L'hypophyse présente en effet une structure sensiblement normale, il en est de même pour la surrénale et la thyroïde.

Les expériences qui viennent d'être rapportées montrent que la syrosingopine n'exerce qu'une très faible influence sur le système endocrine, fait qui contraste avec les réactions très importantes produites par la réserpine, la déserpidine et à un moindre degré par la rescinamine ([4]). Cette différence d'action est probablement liée au très faible pouvoir sédatif de la syrosingopine. Il semble donc exister des relations de cause à effet entre l'action qu'exercent sur les centres nerveux les corps étudiés et leurs répercussions endocrines. Ces résultats sont en faveur du mécanisme d'action central de la réserpine.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) R. Gaunt, A. Renzi, N. Antonchak, G. J. Miller et M. Gilman, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 59, 1954, p. 22.

([2]) L. Mercier-Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1935.

([3]) H. Tuchmann-Duplessis, *Presse Médicale*, 94, 1956, p. 2189.

([4]) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 29.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine de Paris.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Disposition, structure et mode d'action de la glande androgène d'*Asellus aquaticus *L. (Crustacé Isopode).* Note (*) de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, transmise par M. Louis Fage.

La glande androgène d'*Asellus aquaticus* L., placée contre la partie postérieure des canaux déférents et contre leur partie antérieure jusque sur les utricules testiculaires, peut présenter une réduction poussée de l'une ou de l'autre région. L'action masculinisante de cette glande sur la femelle est constante, que ce soit la région proximale ou la région distale des tractus génitaux qui soit implantée; elle se manifeste par un développement rapide des caractères sexuels externes ♂, même en l'absence d'apparition de la spermatogenèse et par une dégénérescence poussée des ovaires.

En 1958 [1], j'ai montré expérimentalement pour la première fois chez les Isopodes qu'il existait chez *Asellus aquaticus* L. une glande « anatomiquement différente mais de structure comparable » à l'organe découvert et décrit en 1954 par H. Charniaux-Cotton [2] sur l'Amphipode *Orchestia gammarella*.

Quelques mois plus tard, J. J. Legrand [3] étudie l'aspect de greffons testiculaires implantés à des femelles de *Porcellio dilatatus* et *Armadillidium vulgare* masculinisées ou non, et en déduit que le tissu androgène des Oniscoïdes supérieurs doit être localisé dans les filaments suspenseurs des testicules.

Récemment, J. J. Legrand et P. Juchault ont signalé la place et la forme des glandes androgènes de 28 espèces d'Oniscoïdes [4], et les ont étudiées chez *Sphæroma serratum* [5].

A. Veillet et C. Remy [6] viennent de suivre les modifications de cette glande chez *Anilocra physodes* au cours du changement de sexe que subit cet Isopode.

La présente Note a pour objet de souligner les variations d'importance et de forme que subissent les deux régions principales de cette glande d'un individu à l'autre, et la constance de l'action masculinisante de l'une ou l'autre de ces régions.

Morphologie. — Les appareils génitaux de 30 mâles, choisis en période de repos ou d'activité sexuelle, ont été colorés *in toto* au carmin après dissection ou au trichromique de Masson après coupes sériées d'Aselles entiers ou de tractus isolés.

Chez ces Aselles, la glande androgène est extrêmement réduite et morcelée et sa place variable. Le cordon principal, généralement présent en avant de l'angle que forme chaque canal déférent dans le 7e péréionite a déjà été décrit; je lui ai trouvé 100 μ de long dans un cas seulement, mais presque toujours beaucoup moins. Sur la partie moyenne du canal déférent, on peut observer des groupes de deux ou trois cellules androgènes. C'est dans la région antérieure du tractus, au niveau des confluents des utricules avec le canal ou bien à leur surface qu'on rencontre des amas

plus importants d'une dizaine de cellules en moyenne; dans un seul cas j'ai trouvé à cet endroit un cordon de 50 μ de long contenant une à cinq cellules en largeur. En outre, la glande androgène de ces Aselles n'est pas symétrique; ses fractions postérieures ou antérieures peuvent indépendamment être réduites à quelques cellules.

Les caractéristiques structurales communes à ces glandes androgènes sont les suivantes : noyaux sphériques de 6 à 10 μ de diamètre, chromatine abondante en granulations épaisses réparties uniformément ou à la périphérie du noyau, basophilie très marquée du cytoplasme. De plus, elles sont placées au voisinage immédiat d'une ou plusieurs énormes cellules (diamètre nucléaire de 15 à 30 μ) qui forment des excroissances à la surface du canal déférent ou des testicules et dont le cytoplasme est aussi basophile que celui des cellules androgènes. Je ne pense pas, comme J. J. Legrand et P. Juchault [4] le font pour certains Oniscoïdes, qu'on puisse considérer ces énormes cellules comme androgènes; ce serait donner le même rôle à toutes celles qui ont les caractéristiques histologiques semblables et qui forment en particulier le canal déférent chez l'Aselle; or, l'expérience montre que le canal déférent est sans effet androgène.

Mode d'action. — Actuellement, 149 femelles ont survécu à l'implantation d'une fraction de tractus génital ♂; les utricules testiculaires, le canal déférent les reliant entre eux et les cellules androgènes ou supposées telles, placées à leur surface ont été greffées sur 78 femelles; les portions moyennes des canaux déférents sur 7 femelles; la région de l'angle que fait le canal déférent dans le 7e péréionite et les cellules voisines sur 64 femelles.

Malgré une mortalité assez grande, les résultats sont les suivants : La région moyenne est restée sans effet androgène. Les fractions proximales ou distales du tractus, *indifféremment* ont provoqué sur les femelles ayant effectué plus de deux mues, 20 masculinisations externes, huit arrêts de fonction ovarienne sans masculinisation apparente; quatre femelles sont restées sans réaction après plusieurs mois d'élevage.

L'apparition des caractères sexuels externes ♂ chez la femelle est extrêmement rapide, et en période de repos ou d'activité sexuelle, suit toujours ce processus : A la 1re ou 2e mue post-opératoire, arrêt de la ponte et de la formation des oostégites fonctionnelles, naissance des pléopodes I sous forme de bourgeons mono-ou biarticulés, réduction des pléopodes II avec apparition d'un exopodite. A la 3e ou 4e mue, les pléopodes I ont acquis la taille normale, leur sympodite porte un ou deux crochets et l'exopodite l'encoche de son bord externe; les pléopodes II ont réduit leur sympodite, formé un exopodite biarticulé avec les mêmes soies que les mâles véritables et un endopodite caractéristique en forme d'ampoule avec son apophyse interne; les pénis naissent sur le 7e sternite.

L'étude histologique des femelles masculinisées montre constamment une réduction rapide du nombre et de la taille des oogonies et des cellules folliculeuses des ovaires. Deux mois déjà après la greffe (à 18°), les ovaires sont plats, avec de rares oogonies et une mince paroi conjonctive plissée.

Dans un cas, j'ai trouvé des ovaires avec des spermatogonies. L'apparition rapide des caractères sexuels externes peut donc se manifester en l'absence totale de développement spermatogénétique. Dans les greffons le tissu sertolien persiste avec ses grosses cellules basophiles; les cellules androgènes plus petites sont difficiles à trouver au milieu du conjonctif qui entoure le greffon.

Conclusion. — L'étude des variations individuelles des différentes régions de la glande androgène d'*Asellus aquaticus* montre combien les précisions de taille et de forme qu'on peut donner après l'observation d'un petit nombre d'exemplaires sont peu significatives chez les Isopodes. Les territoires somatiques donnant naissance aux caractères sexuels ♂ répondent rapidement et activement à l'hormone sécrétée par la glande, tandis que les gonies réagissent dans le sens ♂ beaucoup plus tardivement et lentement. Il leur faut vraisemblablement un seuil d'hormone bien supérieur à celui qui agit sur l'hypoderme et les muscles.

(*) Séance du 25 juillet 1960.
(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 534.
(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780 et *Ann. Sc. nat.*, 19, 1957, p. 411-560.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1238.
(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 764.
(5) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3401.
(6) *Bull. Soc. Sc. de Nancy*, juin 1960 (sous presse).

(*Institut de Biologie, Nancy.*)

PATHOLOGIE CELLULAIRE. — *Multiplication et fragmentation de la membrane nucléaire dans la cutiréaction à la tuberculine.* Note de M. **Jacques-Louis Binet**, transmise par M. Albert Policard.

Observation au microscope électronique d'images de multiplication et de fragmentation de la membrane nucléaire des cellules lympho-histiocytaires de la réaction cutanée à la tuberculine. Ces figures, qui sont à l'intérieur ou à l'extérieur du noyau, rappellent celles décrites dans certains œufs d'invertébrés et dans les cellules infectées *in vitro* par des virus.

La multiplication de la membrane nucléaire fut d'abord observée dans des œufs d'invertébrés à forte activité de synthèse (1). Ces images de « lamelles périodiques » (9) ou de « *annulate Lamellæ* » (10) étaient constituées par un dédoublement du feuillet externe de la membrane du noyau dont elles se séparent par exfolliation (5). Ce même phénomène fut ensuite constaté sur des cellules en culture infectées par certains virus (4). L'herpès (8), l'adénovirus type 3 (6), (7) et type 10 (2) peuvent provoquer des aspects nucléaires identiques dans les cellules amniotiques ou de la souche He La. Une expérience tout à fait différente nous a permis de retrouver des figures semblables : la réaction cutanée à la tuberculine.

Une biopsie cutanée a été prélevée chez l'Homme 48 h après scarification et dépôt d'une goutte de tuberculine brute de l'Institut Pasteur. Deux témoins ont été étudiés : la peau du même sujet après scarification, mais sans adjonction de tuberculine et la cutiréaction négative d'un cobaye. Ces trois échantillons ont été fixés 2 h dans le liquide de Palade à température du laboratoire, lavés 15 mn, puis déshydratés et inclus.

La multiplication et la fragmentation de la paroi nucléaire n'apparaît que dans les cellules lympho-histiocytaires de la cutiréaction positive, envahissant le derme et réalisant de véritables infiltrats périvasculaires. Elle n'a été notée sur aucun des deux témoins.

Autour du noyau on observe plusieurs feuillets, continus ou fragmentés, formant des sacs ou des vésicules, parallèles à la limite nucléo-cytoplasmique. Ils réalisent des aspects différents : intranucléaires, ils dessinent une succession de lignes, à égale distance l'une de l'autre, bien visible près du bord, de plus en plus difficiles à reconnaître quand on s'éloigne de celui-ci; extranucléaires, ils peuvent rester parallèles à la paroi du noyau; ailleurs enfin, ils ne lui semblent rattachés que par une extrémité et décrivent des images sinueuses, variables selon l'incidence de la coupe. Le noyau des cellules réactionnelles présente souvent des invaginations ou, au contraire, des expansions sessiles. Ces deux formations sont souvent bourrées de feuillets et de vésicules dérivant de la membrane nucléaire.

Dans le cytoplasme, loin du noyau, ces fragments sont difficiles à suivre. Ils ne semblent pas pouvoir être identifiés avec les éléments décrits par Kajikawa (3) dans les hitiocytes de la peau de souris, et dont aucun rapport avec le noyau n'a été signalé.

La signification de cette fragmentation nucléaire dans la réaction d'allergie de type retardé reste inconnue.

(1) B. A. Afzelyus, *Exp. Cell. Res.*, 8, 1955, p. 147.
(2) M. B. Gregg et C. Morgan, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 539.
(3) K. Kajikawa et R. Hirono, *J. Electromicr.*, 8, 1960, p. 50.
(4) S. A. Luse et M. G. Smith, *J. Exp. Méd.*, 107, 1958, p. 623.
(5) R. W. Merriam, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 117.
(6) C. Morgan, C. Howe, H. M. Rose et D. H. Moore, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 351.
(7) C. Morgan, H. M. Rose et D. H. Moore, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 302.
(8) C. Morgan, H. M. Rose, M. Holden et E. P. Jones, *J. Exp. Méd.*, 111, p. 643.
(9) L. I. Rebhun, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 93.
(10) H. Swift, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, suppl. 1956, p. 415.

(*Laboratoire de Recherches du Centre National de Transfusion Sanguine et Centre de Recherches sur les maladies du sang, Hôpital Saint-Louis.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Aspects de la structure électronique du rétinène et de ses isomères d'intérêt biologique.* Note (*) de Mmes **Hélène Berthod** et **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ moléculaire self-consistant dans l'approximation de Pariser et Parr [1] a été utilisée pour l'étude de la structure électronique du néo-*b* rétinène (11 cis), isomère associé à l'opsine dans la rhodopsine, de l'iso-*a* rétinène (9 cis), isomère associé à l'opsine dans l'iso-rhodopsine, de l'isomère entièrement trans associé à l'opsine dans la lumi- et la méta-rhodopsine et dans l'indicateur jaune, ainsi que des néo-*a* (13 cis), néo-*c* (11-13 di-cis) et iso-*b* (9-13 di-cis), trois isomères qui ne paraissent pas pouvoir s'associer à l'opsine [2].

La figure présente la distribution des charges électriques et des indices de liaison dans ces six isomères et le tableau I, les énergies de leurs orbitales moléculaires, la plus haute occupée et la plus basse libre. Nous avons évalué également et reproduit dans la dernière colonne du tableau I la valeur de l'énergie d'ionisation du doublet libre de l'oxygène terminal de ces différents isomères, calculée d'après la formule de Nakajima et Pullman [3].

Tableau I.

Isomères.	Énergie de l'orbitale: la plus haute occupée (eV).	Énergie de l'orbitale: la plus basse libre (eV).	Potentiel d'ionisation du doublet libre de l'O terminal (*).
All-trans	—0,090	0,940	—1,02
néo-*b*	—0,090	0,940	—1,02
iso-*a*	—0,090	0,940	—1,02
néo-*a*	-0,088	0,943	—1,04
néo-*c*	—0,088	0,943	—1,04
iso-*b*	—0,088	0,943	—1,04

(*) Ce potentiel est donné par : Cte + $\sum_{p \neq d} Q_p(dd, pp)$.

Le nombre donné dans la colonne représente $\sum_{p \neq d} Q_p(dd, pp)$.

L'examen de ces résultats met en évidence certaines différences structurales entre les isomères actifs et les isomères inactifs. Ainsi les potentiels d'ionisation du doublet libre de l'oxygène sont dans l'ensemble plus élevés pour les isomères actifs. Il en est de même pour les niveaux des énergies des orbitales, la plus haute occupée et la plus basse libre, qui sont plus élevés pour les isomères inactif.

D'autre part, on constate dans les trois isomères actifs une curieuse anomalie dans la distribution des charges électriques. Ainsi dans ces

Rétinène entièrement trans

Rétinène néo-b

Rétinène iso-a

Rétinène néo-a

Rétinène néo-c

Rétinène iso-b

isomères, les deux atomes constituant la liaison C_{11}—C_{12} sont formellement positifs, alors que d'une façon générale on observe pour toutes les autres liaisons de ces isomères et pour toutes les liaisons des isomères inactifs une alternance régulière des charges formelles positives et négatives.

On remarque finalement que c'est la liaison C_{11}—C_{12}, autour de laquelle la photoisomérisation est la plus facile [4] et autour de laquelle est construit l'isomère néo-*b*, qui a, parmi les liaisons « doubles », l'indice de liaison le plus faible.

Ces différences de structure entre les isomères actifs et inactifs sont faibles. Elles peuvent néanmoins traduire des variantes structurales plus importantes. Une publication séparée discutera la signification de ces résultats en relation avec le problème de la vision scotopique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

(2) R. A. Morton et G. A. J. Pitt, *Visual Pigments, Progress in the Chemistry of organic natural products*, edited by L. Zechmeister, 14, 1957, p. 244; A. Kropf et R. Hubbard, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 74, 1958, p. 266; R. Hubbard et A. Kropf, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 388.

(3) T. Nakajima et A. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 793.

(4) R. Hubbard, R. I. Gregerman et G. Wald, *J. Gen. Phys.*, 36, 1953, p. 415; R. Hubbard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4662.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des radicaux libres hydroxyles sur les acides aminés.* Note (*) de MM. **Claude Nofre**, **André Cier**, **Christian Michou-Saucet** et **Jean Parnet**, transmise par M. Henri Hermann.

Le système peroxyde d'hydrogène — pyrophosphate ferreux réagit sur les acides aminés aliphatiques ou aromatiques en donnant de nombreux dérivés parmi lesquels figurent des métabolites biologiques de ces substrats qui résultent à la fois de l'hydroxylation et de l'attaque oxydative des chaînons carbonés.

La place qui semble devoir revenir en Biologie aux réactions radicaliques et les résultats que deux d'entre nous ont déjà obtenus en faisant réagir sur divers substrats ([1]), ([6]) des systèmes producteurs de radicaux libres hydroxyles nous ont incités à étudier leur action sur les acides aminés.

Les radicaux libres ont été engendrés par un réactif de Fenton modifié, l'ion ferreux étant chélaté par le pyrophosphate de sodium.

La chélation du fer est nécessaire car elle exalte son pouvoir catalytique et permet en outre sa solubilisation au pH optimal de la réaction, voisin de 7,2, en évitant toute réaction parasite entre les ions ferriques et les produits formés ([1]). L'éthylènediamine tétracétate disodique (EDTA) qui sensibilise également le réactif de Fenton ([1]) ne peut être utilisé dans le cas particulier des acides aminés; les radicaux oxydants attaquent en effet l'EDTA qui se dégrade, au moins partiellement, en donnant du glycocolle.

La réaction est effectuée à 37° C, en tampon phosphate 0,067 M de pH 7,2 : l'acide aminé (3 mM), le chélate ferreux $P_2O_7Na_2Fe$ (II) (6 mM) et le peroxyde d'hydrogène (12 mM) sont mis en contact pendant des temps variables compris entre 30 mn et 4 h.

Les acides aminés sont séparés du milieu réactionnel sur colonne de permutite 50 puis élués par l'hydroxyde d'ammonium N. Lors de l'étude du devenir de la chaîne latérale des acides aminés aromatiques, les dérivés aromatiques sont éliminés avant le passage sur la colonne par adsorption sur charbon. L'acide β-indolacétique est extrait en milieu acide par l'éther éthylique privé de peroxydes.

Les différents produits sont identifiés par chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1. Les dérivés de la phénylalanine sont séparés à l'aide du système solvant *n*-butanol-acide acétique-eau (78 : 5 : 17) utilisé en technique monodimensionnelle ou en bidimensionnelle par couplage avec du phénol saturé d'eau en atmosphère ammoniacale. Ce dernier solvant permet aussi de séparer les aminoacides aliphatiques. Les dérivés du tryptophanne ont été isolés en bidimensionnelle grâce aux systèmes solvants *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5) et solution aqueuse de

chlorure de potassium à 20 % (*p*/*v*); les acides indolacétique et 5-hydroxy-indolacétique par le système benzène-acide propionique-eau (100 : 70 : 5).

Les corps sont révélées par la ninhydrine pour les acides aminés, par le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde pour les substances indoliques ou grâce à la fluorescence caractéristique qu'ils présentent en lumière ultraviolette, enfin par l'acide sulfanilique diazoté pour certains dérivés phénoliques.

Différents dérivés d'oxydation et d'hydroxylation ont pu être identifiés parmi les produits formés.

Par action du système, l'alanine s'hydroxyle en sérine qui est elle-même oxydée en glycocolle. L'acide aspartique est décarboxylé, avant ou après hydroxylation en acide hydroxyaspartique, avec formation d'alanine et de sérine; l'homosérine est oxydée en acide aspartique. La thréonine conduit à l'acide hydroxyaspartique, à la sérine et au glycocolle. L'acide α-aminobutyrique s'hydroxyle en thréonine et en homosérine. L'ornithine est oxydée en acide aspartique, β-alanine et glycocolle, et désaminée en acide glutamique qui conduit à l'acide aspartique, à l'acide α-aminobutyrique et à leurs dérivés de dégradation.

La phénylalanine est hydroxylée en *o*-, *m*-, et *p*-hydroxyphénylalanines. Mais la réaction ne se limite pas aux dérivés monohydroxylés qui s'hydroxylent à leur tour : l'*o*-tyrosine en 2.3- et 2.5-dihydroxyphénylalanines, la *m*-tyrosine en 2.3-, 2.5- et 3.4-dihydroxyphénylalanines, la *p*-tyrosine en 3.4-dihydroxyphénylalanine. Il se forme dans tous les cas des mélanines.

Le tryptophanne conduit au 5-hydroxytryptophanne et à une substance qui peut correspondre au dérivé 7-hydroxy (absence de témoin). Le noyau indolique est également attaqué : c'est ainsi qu'il se forme de la cynurénine et les 3- et 5-hydroxycynurénines à partir du tryptophanne, la 5-hydroxy-cynurénine à partir du 5-hydroxytryptophanne.

La cynurénine elle-même est hydroxylée en 3- et 5-hydroxycynurénines, on retrouve en même temps, entre autres produits, deux dérivés qui ont été identifiés comme les acides cynurénique et xanthurénique.

L'acide cynurénique peut, semble-t-il, être considéré comme une étape intermédiaire de la formation de ce dernier acide : employé comme substrat, il est, lui aussi, hydroxylé en acide xanthurénique.

Par contre, les acides anthranilique, 3- et 5-hydroxyanthraniliques n'ont pas été retrouvés parmi les produits de dégradation.

L'hydroxylation du noyau aromatique peut s'observer sur d'autres substances indoliques : l'acide β-indolacétique notamment conduit, à côté d'autres produits, à l'acide 5-hydroxyindolacétique. Cette réaction n'a cependant pas lieu dans tous les cas, la 5-hydroxytryptamine ne se forme pas à partir de la tryptamine traitée dans les mêmes conditions.

Les chaînes latérales de la phénylalanine, du tryptophanne et de la cynurénine ont un sort commun; à partir de ces substrats, nous avons

identifié en effet les acides aminés aliphatiques suivants : glycocolle, sérine, alanine et acide aspartique.

On peut conclure de ces résultats que les produits formés par action du réactif de Fenton sur les acides aminés s'identifient souvent à ceux obtenus par action du système d'Udenfriend ([2]), ([5]) ou des radiations ionisantes ([3]), ([4]), ([7]). Ces faits témoignent de l'analogie de mécanismes qu'il est possible d'intégrer, en définitive, en un seul et même concept, celui de l'attaque par processus radicalique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
([2]) C. E. Dalgliesh, *Arch. Biochem. Biophys.*, 58, 1955, p. 214.
([3]) G. G. Jayson, G. Scholes et J. Weiss, *Biochem. J.*, 57, 1954, p. 386.
([4]) J. Kopoldová, J. Kaloušek, A. Babický et J. Liebster, *Proc.* 2nd *U. N. intern. Conf. peaceful uses of atomic energy*, Geneva, 22, 1958, p. 492.
([5]) S. Lissitzky et M. Roques, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 521.
([6]) C. Nofre, A. Revol et A. Cier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2638.
([7]) C. Vermeil et M. Lefort, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 889.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique et Pharmacologie de la Faculté mixte de Médecine et Pharmacie de Lyon et Laboratoire de Chimie de la Section technique des Services de Santé, 108, boulevard Pinel, Lyon,* 3e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Existence de deux systèmes permettant l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de Rat.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Zalta**, Mlle **Françoise Lachurie** et M. **Shiro Osono**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'isolement d'un nouveau système d'incorporation des acides aminés à partir des microsomes du foie de Rat ([1]) suggère l'existence de plusieurs voies menant à l'incorporation des acides aminés dans ces particules, siège de synthèses protéiques.

C'est à l'étude des rapports entre ce système et celui qui a été décrit par Zamecnik ([2]) qu'est consacrée la présente Note. Cette étude a été effectuée en procédant à des expériences d'incorporation de longue durée, à l'aide de microsomes lavés selon la technique décrite ci-dessous et en présence d'inhibiteurs.

Matériel et méthodes. — Les microsomes sont préparés selon la technique décrite dans une Note précédente ([3]). Les culots des microsomes obtenus à partir d'un homogénat de volume V sont réunis, mis en suspension, dans une solution de saccharose 0,35 M et l'on amène à un volume v déterminé.

La moitié du volume de cette suspension est diluée avec la même solution de saccharose jusqu'au volume V/2. Cette suspension est traitée par l'homogénéiseur « Ultra-Turrax » et centrifugée 1 h dans la « Spinco » préparative modèle L, rotor 40 à 40 000 t/mn. Les culots sont mis en suspension et l'on amène au volume $v/2$. Ainsi, la quantité de microsomes contenue dans des volumes égaux de suspension des microsomes lavés et non lavés correspond à la même quantité de microsomes de l'homogénat.

Le « pH 5 enzyme » ([4]) est préparé à partir du surnageant de la première ultra-centrifugation. A 5 ml de ce surnageant on ajoute 250 μg d'acide ribonucléique soluble (S-ARN) extrait de levure et l'on ajuste le pH à 5 avec de l'acide acétique normal. On centrifuge; le culot est dissous dans une solution tampon trihydroxyméthylaminométhane HCl M/10 pH 7,5; la solution est centrifugée. On utilise le surnageant après détermination de la quantité de protéines. Toutes ces opérations sont faites à 0°.

Résultats. — Le tableau I indique le nombre de coups par minute correspondant à l'incorporation de leucine-C^{14} dans des quantités égales de suspension de microsomes lavés et non lavés, incubées pendant 30 et 120 mn, en présence et en absence de « pH 5 enzyme ».

On constate en général que pour les microsomes non lavés, en présence de « pH 5 enzyme », l'incorporation ne se poursuit pas au-delà de 30 mn. Les microsomes lavés se comportent en 30 mn comme les microsomes non lavés; par contre, en 2 h ils incorporent beaucoup plus, que ce soit en présence ou en absence de « pH 5 enzyme ».

TABLEAU I.

Microsomes	non lavés.				lavés.					
Inhibiteur			RNase (50 µg)	Chloramphénicol (50 µg)		RNase	Chloramphénicol (50 µg)		RNase	Chloramphénicol (50 mg)
pH 5 enzyme	0.	+	+	+	0.	0.	0.	+	+	+
Incubations durée A. 30 mn	194	620	–	–	229	–	–	545	–	–
A. 120 »	199	548	–	–	1 340	–	–	1 120	–	–
B. 30 »	80	560	–	–	158	–	–	770	–	–
B. 120 »	158	770	–	–	1 865	–	–	1 325	–	–
C. 30 »	66	431	45	252	103	80	129	715	70	550
C. 120 »	67	320	48	375	770	648	115	785	111	610
D. 30 »	32	730	29	743	148	110	80	622	93	535
D. 120 «	156	608	118	576	237	171	128	995	149	857
E. 30 »	53	301	48	430	216	197	67	772	157	605
E. 120 »	485	508	284	432	8 400	8 000	570	5 300	4 160	1 250

Conditions d'incubation : 37°, durée indiquée.
pH 7,4; KCl, 0,06 M; $MgCl_2$, 0,005 M; leucine C^{14}, 0,25 µC (activité spéc., 600 µC/mg).
En présence de « pH 5 enzyme », on ajoute : phosphocréatine, 5 µM/ml; créatine kinase, ATP, 1 µM; GTP, 0,25 µM.
Les résultats sont exprimés en coups par minute pour la totalité de la quantité de microsomes mise en jeu dans chaque incubation (de l'ordre 1 à 3 mg). *Voir* texte.

Il est à noter que dans certains cas, dans les microsomes lavés (D), l'incorporation reste faible après une incubation de 2 h, en l'absence de « pH 5 enzyme ». Dans d'autres cas, cette incorporation peut être très élevée et se manifester de façon notable dans les microsomes non lavés (E).

On constate également que l'incorporation, qui ne dépend pas de la présence du « pH 5 enzyme », est inhibée par le chloramphénicol et est insensible à la ribonucléase (RNase), à l'inverse de l'incorporation qui dépend de la présence du « pH 5 enzyme ».

Discussion. — Le tableau II résume les caractéristiques essentielles du système décrit par Zamecnik et Hoagland (système I) et celui que nous avons mis en évidence (système II).

TABLEAU II.

Système I.

- Dépend du « pH 5 enzyme »
- Aminoacide + ATP ⇌ Aminoacyl-AMP + PP
- Aminoacyl-AMP + SARN ⇌ Aminoacyl-SARN + AMP
- Aminoacyl-SARN → transfert sur ribosomes dépendant de la présence de GTP
- RNase : inhibition
- Chloramphénicol : pas d'inhibition
- Durée de l'incorporation 20 à 30 mn

Système II.

- Indépendant du « pH 5 enzyme »
- Pas d'activation sous forme aminoacyl-AMP
- Incorporation liée à la présence d'un système enzymatique permettant l'échange entre nucléosides di- et tri-phosphates correspondants
- Stimulation de l'incorporation par un mélange complet d'acides aminés en présence des quatre ribonucléosides triphosphates.
- RNase : pas d'inhibition
- Chloramphénicol : inhibition
- Durée de l'incorporation 90 à 120 mn

Pour discuter les résultats obtenus, on peut envisager trois possibilités :

1° *Le système II contient des traces de* « pH 5 *enzyme* » *et de* S-ARN *suffi-*

santes pour obtenir une incorporation au cours d'incubations de longue durée. Ceci est peu probable puisque la RNase, qui coupe la chaîne des réactions du système I au niveau du S-ARN, n'inhibe pas le second système.

2° *Le système II correspond au processus terminal de l'incorporation dans le premier système.* Dans ce cas, en l'absence d'activation sous forme d'aminoacyl-AMP et de S-ARN, l'incorporation de l'acide aminé libre se ferait par échange, soit avec les acides aminés déjà incorporés, soit à une étape précédant l'incorporation.

L'incorporation dans le système II étant irréversible ([1]), il ne peut y avoir échange direct entre les acides aminés déjà incorporés et les acides aminés libres.

Si l'on ajoute au second système un mélange complet d'acides aminés non radioactifs, y compris de la leucine, il y a stimulation de l'incorporation de la leucine radioactive. Si l'on suppose qu'il se produit un échange au cours d'une étape précédant l'incorporation, il devrait y avoir dilution isotopique, donc diminution de l'incorporation et non stimulation.

3° *Le système II joue un rôle différent du système I.* Ceci nous paraît le plus vraisemblable, étant donné que le chloramphénicol inhibe le système II et non le système I.

Le système II présente de grandes analogies avec le système isolé à partir d'*Alcaligenes fæcalis*, par Beljanski ([5]). Ce dernier système est capable de former des liaisons peptidiques.

L'incorporation pourrait aboutir à des fractions protéiques différentes, ou bien, étant donnée l'existence de complexes nucléotides-polypeptides ([6]), on peut imaginer dans le schéma suivant, le rôle joué par le système II : l'ARN des microsomes constituerait le « moule ». Les nucléosides triphosphates pourraient être les intermédiaires entre acide nucléique et acides aminés, postulés en particulier par Crick et Watson ([7]). Ils s'ordonneraient grâce à des liaisons hydrogènes entre leurs bases et celles de l'ARN. L'énergie de liaison du phosphate terminal des nucléosides triphosphates étant utilisée pour la formation de liaisons peptidiques, les acides aminés provenant du transfert à partir du S-ARN, selon le schéma de Hoagland, serviraient de point de départ aux chaînes polypeptidiques. Cette possibilité est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) J. P. Zalta, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4058.

([2]) P. C. Zamecnik et al., *J. Cell. Comp. Physiol.*, 47, sup. I, 1956, p. 81.

([3]) J. P. Zalta, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1443.

([4]) M. B. Hoagland, E. B. Keller et P. C. Zamecnik, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 345. M. B. Hoagland, P. C. Zamecnik et M. L. Stephenson, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 215.

([5]) M. Beljanski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 624.

([6]) V. V. Koenigsberger, C. O. Vander Grinten et J. T. G. Overbeek, *Biochim. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 483.

([7]) F. H. C. Crick, *Symposia of Soc. for Experimental Biology*, 1958, p. 155.

(*École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nature chimique des substances qui stimulent la formation des enzymes respiratoires chez la levure. Préparation de nouveaux composés actifs et spécificité d'action.* Note (*) de MM. **Jacques Defaye**, **Piotr P. Slonimski**, Mlle **Gisèle Perrodin** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Léon Binet.

Un traitement acide de différents monoses conduit à une fraction oligosaccharidique qui stimule l'adaptation respiratoire de la levure. Différents anhydro-sucres, présentant des analogies structurales avec le 2.5-anhydro L-idose (I) déjà trouvé actif dans ce test, se sont montrés tout à fait dénués d'activité.

Nous avons décrit précédemment (1) la préparation et l'identification partielle de substances présentant l'activité de « cofacteur E ». Ces substances stimulent la formation des enzymes respiratoires d'une levure qui se trouve dans un état non adaptable (2). Nous avons trouvé que l'amidon ou le D-glucose traités en milieu acide donnaient après chromatographie sur papier une « fraction A » active, qui ne migrait pas. L'hydrolyse acide de la « fraction A » obtenue à partir du glucose et décrite dans une précédente Note (1), avait fourni du glucose d'une part, et une substance de R_f 0,23 identifiée au 2.5-anhydro L-idose (I).

Le 2.5-anhydro L-idose, obtenu également par synthèse directe, présentait une activité semblable à celle de la « fraction A », bien qu'inférieure en valeur absolue (1). Dans le but d'étudier les rapports entre la structure chimique et l'activité biologique de « cofacteur E », nous avons éprouvé quelques dérivés de sucres présentant des analogies de structure avec le 2.5-anhydro L-idose. Les résultats montrent une haute spécificité d'action du 2.5-anhydro L-idose (I). En effet, la réduction de sa fonction aldéhyde conduit à un 2.5-anhydro L-iditol (II) biologiquement inactif; le 2.5-anhydro D-mannose (III) (3) qui est un stéréoisomère du 2.5-anhydro L-idose s'est montré dénué d'activité comme l'est également le 2.5-anhydro L-arabinose (IV) (4).

Les substances suivantes se sont également montrées dépourvues d'activité [en plus de celles déjà trouvées inactives précédemment (1)] : 1.6-anhydro β-D-idopyranose (7), 1.6-anhydro α-D-galactopyranose (7), 1.6-anhydro β-D-galactopyranose (7), 1.6-anhydro β-D-gulopyranose (7), 1.6-anhydro β-D-altropyranose (7), 1.6-anhydro β-D-mannopyranose (7), 1.7-anhydro D-*glycero*-β-D-*gulo*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*altro*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*gluco*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*ido*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-L-*gulo*-heptulopyranose (7), 2.7-anhydro β-D-*manno*-heptulopyranose (7), méthyl β-D-3-oxo-glucopyranoside (7), α-éthyl 2.5-anhydro L-arabofuranoside (5), méthyl

3.5-anhydro D-xylofuranoside [6], 3.5-anhydro D-xylofuranose [6], aldéhyde glycolique, D-glycéraldéhyde.

Contrairement à l'étroite spécificité d'action du 2.5-anhydro L-idose le traitement acide de plusieurs monoses, hexoses, pentoses, tétroses et trioses, tous en eux-mêmes dépourvus d'activité, conduit à des substances qui stimulent l'adaptation respiratoire. Nous avons appliqué le traitement acide décrit précédemment [1] au D-mannose, D-galactose, D-ribose, D- et L-arabinose, D-xylose, D-érythrose, D- et DL-glycéraldéhyde. Nous

ACTIF

I

INACTIFS

II III IV

avons isolé dans chaque cas, par chromatographie, une substance qui ne migrait pas et qui présentait une activité biologique semblable à celle de la « fraction A » obtenue à partir du D-glucose. Ces substances qui n'ont pas subi de purification poussée ont été obtenues avec des rendements variables allant de 0,012 % pour le L-arabinose à 0,47 % pour le D-érythrose. Elles sont de nature oligosaccharidique. Une hydrolyse dans des conditions très douces de l'oligosaccharide obtenu à partir du L-arabinose a donné par chromatographie sur papier et révélation à l'acide periodique-benzidine et le phtalate acide d'aniline, une seule tache visible, de R_f identique au L-arabinose. Une hydrolyse acide dans les mêmes conditions de l'oligosaccharide du D-érythrose a fourni une série de substances de R_f variables, non révélables sur papier par les réactifs au phtalate acide d'aniline et au periodate-benzidine et possédant, pour certaines, une activité biologique égale ou supérieure à l'oligosaccharide non hydrolysé.

Les différents oligosaccharides ainsi obtenus, bien qu'ils stimulent tous l'adaptation respiratoire de la levure, exercent cependant leur action à

des degrés différents. A titre d'exemple, celui provenant du D-érythrose semble provoquer une stimulation plus importante que celui provenant du D-glucose. D'autre part, comme on le verra dans la communication suivante ([8]) ils présentent une spécificité d'action biochimique différente mais se rapportant au même type de mécanisme. Il est clair que nous nous trouvons devant une famille de substances présentant un intérêt aussi bien au point de vue chimique que biologique.

(*) Séance du 25 juillet 1960.

([1]) Première Communication sur la nature chimique des substances qui stimulent la formation des enzymes respiratoires chez la levure : P. P. Slonimski, J. Defaye, J. Asselineau et E. Lederer, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 192.

([2]) P. P. Slonimski et H. de Robichon-Szumaljster, *Ciba Found. Symp. on Drug Resistance*, 1957, p. 210-230.

( ) B. C. Bera, A. B. Foster et M. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4531.

([4]) M. Cifonelli, J. A. Cifonelli, R. Montgomery et F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 121.

([5]) J. W. Green et E. Pacsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2056.

([6]) J. Defaye, Essais inédits.

([7]) Fournis par les Docteurs N. K. Richtmyer (Bethesda), O. Theander (Stockholm) et le Professeur T. Reichstein (Bâle).

([8]) L. Legault-Démare-Audrain, P. P. Slonimski, J. Defaye et E. Lederer, *Comptes rendus*, (à paraître.)

(*Institut de Biologie physicochimique, Paris,*
et Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Activité hémagglutinante et hémolytique du virus morbilleux.* Note (*) de MM. **Jorge Raul Periés** [1] et **Charles Chany**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent les propriétés hémagglutinantes et hémolytiques du virus morbilleux vis-à-vis des hématies du singe cynicéphale. Ces deux propriétés sont inhibées par les sérums des convalescents et non par les sérums des sujets sans antécédents rougeoleux.

Il n'a pas été jusqu'ici attribué au virus morbilleux de propriétés hémagglutinantes ou hémolytiques; les tentatives rapportées jusqu'ici [2] se sont soldées par des échecs. Toutefois, les travaux récents ont montré que le pouvoir hémagglutinant d'un virus dépend essentiellement de deux facteurs :

1° l'espèce animale d'où proviennent les globules rouges [3];

2° le titre du virus, qui doit atteindre au moins 10^5 à 10^6 particules infectieuses par millilitre pour que l'activité hémagglutinante devienne macroscopiquement visible [4].

Les globules rouges des espèces animales suivantes ont été essayés : Rat, Cobaye, Lapin, Mouton, Homme groupe O, poulet et singe cynocéphale. Seules les hématies de cynocéphale agglutinent à des titres interprétables en présence du virus morbilleux.

Pour obtenir une concentration convenable en particules virales la technique suivante a été utilisée : la souche Edmonston d'Enders [5], adaptée sur cellules KB par Dekking [6], a été inoculée en présence d'une suspension de cellules KB suivant un rapport virus/cellules d'environ 1 : 50. Le tout a été cultivé sur la face plane d'une boîte de Roux de 500 ml contenant 100 ml de milieu à l'hydrolysat de caséine [7] + 5 % de sérum de poulain. Au bout de 4 à 5 jours, lorsque les lésions cytologiques caractéristiques atteignent au moins 50 % des cellules, celles-ci sont enlevées par grattage, centrifugées à 3 000 t/mn, broyées, et resuspendues dans le milieu surnageant. Après élimination des débris, la préparation a été concentrée 10 fois par dialyse à + 4° contre la polyvinylpyrrolidone. O, 2 ml d'une suspension de globules rouges de cynocéphale prélevés sur liquide d'Alsever et diluée à 0,5 % dans l'eau physiologique après trois lavages, ont été mélangés avec 0,2 ml de dilution du virus faite en progression géométrique à base 2 à partir du virus pur. Le mélange virus-hématies a été placé à + 4, + 20 et + 37° C. Comme le montre le tableau I une hémagglutination a été obtenue à des titres significatifs. Les titres les plus élevés ont été observés à la température de + 37°. Le virus ne s'élue pas spontanément des globules rouges.

Le caractère spécifique du phénomène est démontré par l'inhibition de l'hémagglutination par les sérums de convalescents de rougeole, dont les réactions de fixation de complément ont été positives, alors que les sérums de sujets sans antécédents rougeoleux n'ont pas de pouvoir inhibiteur (tableau II).

TABLEAU I.

Température (° C).	Hémagglutination.	Hémolyse.
Expérience n° 1 (Titre du Virus : $10^{5,50}$).		
+ 37	160	160
+ 20	80	
+ 4	80	
Expérience n° 2 (Titre du virus : $10^{5,25}$).		
+ 37	80	80

TABLEAU II.

	Inhibition de l'hémagglutination.	Déviation du complément.	Inhibition de l'hémolyse.
Sérum de convalescent 1	128	128	128
Témoin 1	0	0	0
Sérum de convalescent 2	256	128	128
Témoin 2	0	0	0
Sérum de convalescent 3	512	256	–
Témoin 3	0	0	–
Sérum de convalescent 4	256	64	–
Témoin 4	0	0	

Activité hémolytique. — Lorsque les globules rouges agglutinés par le virus rougeoleux sont conservés au-delà de 4 h à la température de + 37°, une activité hémolytique a été observée; elle atteint des titres parallèles à ceux de l'hémagglutination (tableau I). L'hémolyse est inhibée par les sérums de convalescents (tableau II).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) Institut National de Microbiologie, Buenos-Aires, Argentine, Boursier de l'Université de Buenos-Aires.

(2) CH. CHANY et M. K. COOK, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 920-924.

(3) L. ROSEN, *Virology*, 5, 1958, p. 574-577.

(4) A. ISSACS, *Advances in virus Research*, 4, 1957, p. 111-158.

(5) S. F. ENDERS et T. C. PEEBLES, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 86, 1954, p. 277-286.

(6) F. DEKKING et K. MC CARTHY, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 93, 1956, p. 1-2.

(7) P. LÉPINE, P. SLIZEWICZ, P. DANIEL et M. PACCAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 654-656.

(*Service des Virus de l'Institut Pasteur.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1960.

(*Suite et fin.*)

Extraits de *Geotektonische Forschungen*, Doppelheft 7-8, 1945 : *Die tektonische Entwicklung den neoaustralischen Inselwelt*, von Hans Stille. *Die tektonische Entwicklung Koreas*, von Hans Stille. *Die tektonische Entwicklung der hinterindischen Festlands- und Inselgebiete*, von Hans Stille ; 3 fasc. 24 cm.

Extraits de *Forschungen und Fortschritte*, n°s 4-5-6, 1947 : *Vergleichende geochronologische Ueberlegungen zur Tektonik Europas*, von Hans Stille. Heft 23-24, 1949 : *Anbau und Fortbau in mitteleuropäischen Variszikum*, von Hans Stille. Bd 32, Heft 6, 1958 : *Serge von Bubnoff*, von Hans Stille ; 3 extraits 29,5 cm.

Ur- und Neuozeane, von Hans Stille. Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften, 1948 ; 1 fasc. 30 cm.

Das Leitmotiv der Geotektonischen Erdentwicklung, von Hans Stille. Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Heft 32, 1949 ; 1 fasc. 21 cm.

Gotthard Fliegel, von Hans Stille, in *Zeitsch. der deutschen Geologis. Gesells.*, 1950, Bd 102/1 ; 1 extrait 25 cm.

Der subsequente magmatismus, von Hans Stille, in *Miscellanea Academica Berolinensia*. Berlin, Akademie-Verlag, 1950 ; 1 fasc. 30,5 cm.

El motivo tematico del des arrolo geotectonico de la tierra, par Hans Stille, in *Estudios geologicas*, n° 13. Madrid, Instituto Lucas Mallada de investigaciones cientificas, 1951 ; 1 fasc. 24,5 cm.

Beihefte zum Geologischen Jahrbuch. Heft 2, 1951 : *Das mitteleuropäische variszische Grundgebirge im Bilde des Gesamt europäischen*, von Hans Stille. Heft. 8, 1953 : *Der geotektonische Werdegang der Karpaten*, von Hans Stille. Heft 22, 1958 : *Die assyntische Tektonik in geologischen Erdbild*, von Hans Stille. Hannover ; 3 vol. 26 cm.

Salztektonik in Nordwestdeutschland und Rumänien, von Hans Stille, in *Geologischen Rundschau*, Bd 40, Heft 2, 1952. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag ; 1 extrait 23 cm.

Gestacion y transito de los continentes y de los mares, par Hans Stille, in *Notas y communicaciones del Instituto geologico y minero de España*, n° 25. Madrid, C. Bermejo, Impresor, 1952 ; 1 fasc. 24 cm.

Zur Geschichte der Osningforschung, von Hans Stille, in *Gestekt-Forsch.*, Bd 9-10, Heft 1-6. Stuttgart, 1953 ; 1 extrait 24,5 cm.

Zur Oekologie der kimmerischen Faltungen, von Hans Stille, in *Rœmeriane*, 1, 1954 ; 1 fasc. 24 cm.

Recent deformations of the Earth's Crust in the Light of Those of Earlier Epochs, by HANS STILLE, in *Geol. Soc. America*, 1955; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Géologie*, Bd 4, nº 3, Berlin, 1955 : *Das Verteilungsbild der assyntischen Faltungen*, von HANS STILLE. Heft 3-6, Berlin 1958 : *Die Weltozeane und ihre Umrahmungsräume*, von HANS STILLE; 2 extraits 24 cm.

Geotektonisches symposium zu ehren, von HANS STILLE. Herausgegeben von FRANZ LOTZE. Stuttgart, Kommission-Verlag von Ferdinand Enke, 1956; 1 vol. 25,5 cm.

Atlantische und pazifische Tektonik, von HANS STILLE, in *Geol. Jb.*, Bd 74; Hannover 1957; 1 extrait 24 cm.

(*Fin.*)

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1960.

A propos des admirables écrits de William Harvey sur la circulation du sang. Les erreurs commises à leur sujet, par LOUIS CHAUVOIS, in *Actualités cardiologiques et angéiologiques*, t. IX, nº 2, 1960. Paris, l'Expansion; 1 extrait 27 cm.

Principios de economia minera, por RENÉ BALLIVIAN CALDERON. Buenos Aires, Facultad de ciencias exactas y naturales, departamento de ciencias geologicas, 1960; 1 fasc. 33 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, publié sous la direction de PAUL PASCAL. T. XV. *Uranium et transuraniens*. Préface de M. SALESSE. Premier fascicule. *Uranium*, par ROGER CAILLAT, JEAN ELSTON, Mme OXLEY, PHILIPPE ALBERT, J. ARTAUD, B. BOUDOURESQUES, P. BUSSY, G. CABANE, J. CHERVET, M. ENGLANDER, H. HUET, JACQUES HURÉ, P. MOURET, E. ROTH, J. SAUTERON, A. SIMENAUER, J. STOHR, PAUL LACOMBE. Paris, Masson, 1960; 1 vol. 26 cm.

Vade-mecum de thérapeutique infantile, par GEORGES MOURIQUAND, DIDIER DECHAVANNE. Quatrième édition. Paris, Vigot, 1960; 1 vol. 18 cm.

Joint Committee on atomic energy congress of the United States. 86th Congress. 2nd Session. Joint Committee print. *Selected materials on radiation protection criteria and standards : their basis and use.* Washington, U. S. Government printing office, 1960; 1 vol. 23 cm.

Id. *Technical aspects of detection and inspection controls of a nuclear weapons test ban. Summary Analysis of Hearings*, April 19-22, 1960. Washington, U. S. Government printing Office, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Académie des sciences de l'Esthonie. Institut de médecine expérimentale et clinique. *Pneumoconiose due au schiste* (*Pneumonie causée par la poussière du schiste combustible*), par V. A. KIOUNG. Tallinn, 1959; 1 vol. 22,5 cm.

Id. *Troudy sovechtchanija po serebristym oblakam.* Tartu, 12-14 dekabrja 1958 g. I (Travaux de la conférence sur les nuages argentés.) Tartu, 1959; 1 vol. 22 cm.

Effektivnoe sjiganie nadsloïnykh gorioutchikh gazov v topkakh (la combustion effective des gaz inflammables supérieurs dans les chaufferies), par IOU. V. IVANOV. Tallinn, 1959; 1 vol. 23 cm.

Podrecznik Palynologie. Metody i problemy (manuel de palynologie), par Jadwiga Dyakowska. Warszawa, Wydawnictwa geologiczne, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Szata roslinna Polski. T. I et II (végétation de la Pologne), par Wladyslawa Szafera. Warszawa, Panstwowe Wydawnictwo naukowe, 1959; 2 vol. 24 cm.

Le magnésium et la vie, par Didier Bertrand, in *Que sais-je ?* Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 vol. 17,5 cm (présenté par M. Gabriel Bertrand).

Le métabolisme nucléique, par Émile-F. Terroine. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1960; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Cahiers scientifiques, publiés sous la direction de Gaston Julia. Fasc. XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique.* T. I. *Introduction. Opérations*, par Jean Favard. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert. Mission F. Bourlière et J. Verschuren. Fasc. I. *Introduction à l'écologie des Ongulés du Parc national Albert*, par François Bourlière et Jacques Verschuren. Bruxelles, 1960; 2 vol. 26 cm.

Id. Mission J. Lebrun (1937-1938). Fasc. II. *Études sur la flore et la végétation des champs de lave au nord du lac Kivu*, par Jean Lebrun. Bruxelles, 1960; 1 vol. 26 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Réalisation d'un chronotron pour spectromètre à neutrons rapides par temps de vol*, par Jean-Baptiste Duclos. Rapport C. E. A., n° 1401. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Inauguration du synchrotron à protons*, 5 février 1960. Meyrin-Genève, C. E. R. N.; 1 fasc. 29,5 cm.

Académie des sciences de l'Esthonie. *Materialy VII sovechtchanija po liouminescencii (Kristallofosfory).* Moskva 26 iounja-3 ioulja 1958 g. (Matériaux du VIIe congrès de la luminescence.) Tartu, 1959; 1 vol. 23 cm.

Aeroinofikacija v narodnom khozjaistve (Aéronisation dans l'économie nationale), par A. L. Tchijevsky. Moscou, 1960; 1 vol. 23 cm.

Strouktournyi analiz dvijouchtcheïsja krovi (Étude sur le sang en circulation), par A. L. Tchijevsky. Moscou, 1959; 1 vol. 23 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an 1961, publiée par le Bureau des longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Academia republicii populare Romîne. *Fauna republicii populare Romîne. Amphibia.* Volumul XIV, fascicula 1. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare Romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Ciba foundation symposium on congenital malformations. Editors for the Ciba Foundation G. E. W. Wolstenholme and Cecilia M. O' Connor, with 91 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1960; 1 vol. 21 cm.

Catalogue sommaire des manuscrits du fonds Leo Errera de l'Université de Bruxelles, par Jean Pelseneer. Extrait du *Bulletin de la Société royale de botanique de Belgique*, t. 92, fasc. 1 et 2, juin 1960, p. 269 et 270. Bruxelles; 1 fasc. 26 cm.

(*A suivre.*)

TABLE DES ARTICLES

N° 5.

Séance du 1er Août 1960.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS (*suite*)

[illegible]

[illegible] — [illegible] MM. Roger [illegible]

— [illegible]

[illegible] — [illegible] Lasalle

[illegible] — [illegible] par M. Jean [illegible]

[illegible] — [illegible]

[illegible] — [illegible]

— [illegible] par Mme Anne-Marie [illegible], MM. Jean-Claude [illegible] et [illegible]

[illegible] — [illegible]

— Contribution à [illegible] M. Roland [illegible]

— [illegible] MM. [illegible] et Georges [illegible]

— Tableau des [illegible] M. Jacques [illegible] et M. Maurice [illegible]

[illegible] — [illegible]

[illegible] — [illegible]

[illegible] — [illegible] MM. Jean-Louis [illegible]

[illegible] — [illegible] MM. Raymond [illegible] et M. Jean-Pierre [illegible]

[illegible] — [illegible]

[illegible] — [illegible]

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES OU CORRESPONDANTS (*suite*)